

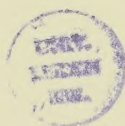
ZUR ELEKTROCHEMIE DER PACKUNGEN VON
KUNSTHARZ — KATIONENAUSTAUSCHERN
MIT GASGEFÜLLTEN MAKROPOREN

vorgelegt von
Gerhard Hager (Diplom-Chemiker)
aus

Agnetheln / Rumänien

Diss. Erlangen 1983

1984 № 19



ZUR ELEKTROCHEMIE DER PACKUNGEN VON
KUNSTHARZ – KATIONENAUSTAUSCHERN
MIT GASGEFÜLLTEN MAKROPOREN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Gerhard Hager (Diplom-Chemiker)

aus

Agnetheln / Rumänien



Digitized by the Internet Archive
in 2026

s Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
kultäten der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-
rnberg

g der mündlichen Prüfung: 15.12.1983

rsitzender der Promotions-

mission:

Professor Dr. K.Jacobs

stberichterstatter:

Professor Dr. H.Göhr

eitberichterstatter:

Professor Dr. W.Jaenicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1980 bis November 1983 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Hermann Göhr, für viele klärende Diskussionen und für optimale Arbeitsbedingungen herzlichst bedanken.

Weiterhin danke ich all denjenigen die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben, insbesondere Herrn E. Wallner und Herrn E. Ibl für die freundliche Unterstützung beim Bau von Spezialapparaturen. Frau R. Weider danke ich für die Anfertigung von Zeichnungen.

0	ZUSAMMENFASSUNG	4
1	PROBLEMSTELLUNG	6
2	VERWENDETE STOFFE	
2.1	Ionenaustauscher	8
2.2	Elektrodenmetalle	9
2.3	Hydrierkatalysator Palladium/Aktivkohle	10
2.4	Elektrolytlösungen	10
2.5	Gase	10
3	EIGENSCHAFTEN VON KUNSTHARZ-KATIONENAUSTAUSCHERN	
3.1	Elektrochemische Eigenschaften	12
3.2	Katalytische Eigenschaften	15
3.3	Reaktion des Bleisulfates mit stark saueren Kunstharz-Kationenaustauschern	16
4	UNTERSUCHUNGSMETHODEN	
4.1	Zur Methodik der angewandten elektrochemischen Untersuchungen	19
4.2	Chrono-Potentiometrie	21
4.3	Potentiostatische Coulometrie	22
4.4	Quasistationäre Strom/Potential-Messungen	23
4.5	Potentiodynamische Strom/Potential-Messungen	23
5	STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN AUSTAUSCHERPACKUNGEN	
5.1	Photometrische Untersuchung der Festionen-Verteilung	25
5.2	Potentiometrische Untersuchung der Festionen-Verteilung	28
5.3	Niederschlagsbildung in und an Ionenaustauscher-Körnern	31
5.4	Strukturelemente in Austauscherpackungen	32
6	AUSTAUSCHERPACKUNGEN ALS ELEKTROLYT	
6.1	Untersuchtes Stoffsystem	37
6.2	Zur Thermodynamik des Systems Blei/Schwefelsäure	38
6.3	Irreversible Blei-Umsätze an Zellen mit Luft als Füllgas bei Kurzschluß	41
6.4	Ruhe-spannung von Zellen mit verschiedenen Füllgasen	43

6.5	Ruhespannung von Zellen mit Luft als Füllgas im Temperaturbereich von 0°C bis 60°C	44
6.6	Ruhespannung von Zellen mit Luft als Füllgas in Abhängigkeit von der Schwefelsäure-Molarität	50
6.7	Ruhespannung von Zellen beim Auswechseln von Säure und Luft	53
6.8	Diskussion der Vorgänge in Zellen mit sauerstoffhaltigem Füllgas	56
7	FESTSÄURE-AUSTAUSCHERPACKUNGEN ALS KATALYSATORTRÄGER	
7.1	Übersicht über die Teilschritte der Mechanismen an Metall/Wasserstoff-Elektroden	60
7.2	Volmer-Tafel-Mechanismus	64
7.3	Volmer-Horiuti-Mechanismus	72
7.4	Adsorption/Desorption von Wasserstoff	75
7.5	Wasserstoff-Diffusion	77
7.6	Adsorption von Fremdionen und Fremdmolekülen	79
7.7	Untersuchungsmethoden	79
7.8	Stoffsystem der Platin/Wasserstoff-Elektrode mit Festsäure-Elektrolyt als Katalysatorträger	81
7.9	Meßzelle	86
7.10	Chronopotentiometrische Untersuchungen im stromlosen Zustand	88
7.11	Coulometrische Untersuchungen	89
7.12	Quasistationäre Strom/Potential-Kurven an Platin/Wasserstoff-Elektroden ohne Festsäure-Elektrolyt (zum Vergleich mit Platin/Wasserstoff-Elektroden mit Festsäure-Elektrolyt als Katalysatorträger)	90
7.13	Quasistationäre Strom/Potential-Kurven an Platin/Wasserstoff-Elektroden mit Festsäure-Elektrolyt als Katalysatorträger	92
7.14	Potentiodynamische Strom/Potential-Messungen	96
7.15	Diskussion der Meßergebnisse an der Katalysator-Elektrode	114
8	SCHLUSBETRACHTUNG	117

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden Kunstharz-Kationenaustauscher-Packungen als poröse Festsäure in elektrochemischen Systemen untersucht. Zu diesem Zweck wird aus dem Zweiphasensystem - Austauscherperlen als Festsäure in schwefelsaurer Lösung - die flüssige Phase durch Vakuumfiltration entfernt. An einer Gasatmosphäre entsteht dadurch ein hochporöses Zweiphasensystem - Festsäure/Gas -, dessen Makroporen mit Gas gefüllt sind. Es enthält die Strukturelemente:

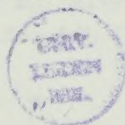
- (a) gasgefüllte Makroporen mit Festsäure-Wänden,
- (b) Grenzflächen Festsäurekorn/Festsäurekorn,
- (c) adhäsionsbedingte flüssige Kontaktmenisken zwischen den Festsäurekörnern

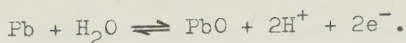
Es wird anhand von experimentellen Untersuchungen mit der Festsäure "Ionenaustauscher I" von MERCK gezeigt, daß Festsäure-Packungen mit gasgefüllten Makroporen in elektrochemischen Systemen sowohl als gut ionenleitender Elektrolyt als auch als Elektrolyt und Katalysatorträger aufgefaßt und angewendet werden können.

Zunächst werden die verwendeten Stoffe, die angewandten Analysenverfahren und theoretische Zusammenhänge, die zur Interpretation der Meßergebnisse notwendig sind, diskutiert. Die elektrochemischen Eigenschaften der Packungen von "Ionenaustauscher I" mit gasgefüllten Makroporen werden dann untersucht in den Elektroden:

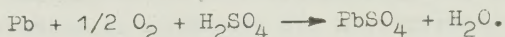
- (1) Blei/poröse Festsäure/Luft,
- (2) Platin/poröse Festsäure/Hydrierkatalysator Pd/C /Wasserstoff.

Elektrode (1) wird mit einer Blei/Bleisulfat-Gegenelektrode in schwefelsaurer Lösung untersucht, um die Elektrolyteigenschaften der porösen Festsäure-Packung mit luftgefüllten Makroporen zu testen. Im Sinne einer Bleimonoxid-Elektrode findet an Elektrode (1) die Elektroden-Bruttoreaktion statt:





Parallel erfolgt außerdem stromlos Oxydation des Bleis zum Sulfat:



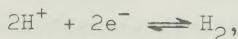
Die Festsäure-Packung erweist sich dabei als gut ionenleitender, quasihomogener, formstabiler und hochporöser Elektrolyt.

Vermengt man die ausgequollenen Körner einer Festsäure/Gas-Packung mit feinkörnigem und bekanntlich gut elektronenleitendem Hydrierkatalysator-Pulver so entsteht ebenfalls ein hochporöses Gemenge bestehend aus:

- (a) gasgefüllten Makroporen mit katalysatorbedeckten, elektronenleitenden Porenwänden,
- (b) ionenleitenden Grenzflächen Austauscherkorn/Austauscherkorn,
- (c) flüssige Kontaktmenisken,
- (d) Grenzflächen Gas/Hydrierkatalysator,
- (e) Grenzflächen Hydrierkatalysator/Festsäure.

Die so entstandene Katalysator/Wasserstoff-Elektrode (2) wird untersucht in einer Zelle mit einer Gegenelektrode Platin/Festsäure/Wasserstoff und mit einer Bezugsselektrode Platin/Schwefelsäure/Wasserstoff.

Im Sinne einer "aktiven" Metall/Wasserstoff-Elektrode findet in der ganzen Masse der Packung die Elektrodenbruttoreaktion:



nach dem Volmer-Tafel-Mechanismus (VT) statt.

Die Festsäure-Packung erweist sich in Elektrode (2) als gut ionenleitender, formstabiler Elektrokatalysator-Träger mit großer und elektrochemisch aktiver innerer Makroporen-Oberfläche.

1 PROBLEMSTELLUNG

Noch in Rumänien wurden Kunstharz-Kationenaustauscher-Packungen mit luftgefüllten Makroporen in einer Meßzelle nach Abb.1.1 mit zwei gleichartigen Metallelektroden (E_1 und E_2) untersucht. Es wurden über längere Zeiten Ruhe-Zellspannungen von 20 bis 80 mV zwischen E_1 und E_2 beobachtet. Dabei tritt an E_1 starker Lochfraß auf, während an E_2 kristallines Kupfer abgeschieden wird.

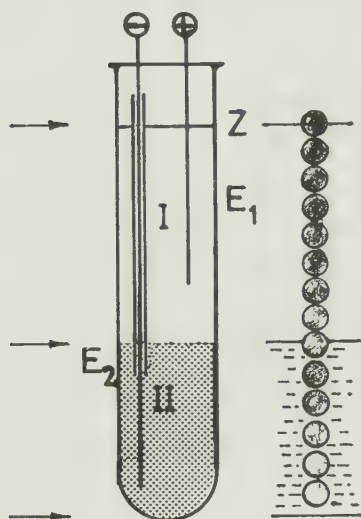


Abb.1.1 Meßzelle zur Untersuchung von Kationenaustauscher-Packungen mit luftgefüllten (I) und mit lösungsgefüllten (II) Makroporen.

Z Glas-Zellgefäß, (E_1 , E_2) Elektroden aus Kupferdraht (E_2 isoliert im Bereich I)

Im Rahmen dieser Arbeit sollen vor allem folgende die Austauschpackungen als "Festsäure" betreffende Fragen beantwortet werden:

(1) Besitzen solche Packungen mit gasgefüllten Poren - wie durch die beobachteten Ruhespannungen nahegelegt - spezifische elektrochemische Eigenschaften?

(2) Können solche Packungen mit gasgefüllten Makroporen in elektrochemischen Zellen als hochporöser Festelektrolyt interpretiert und angewendet werden?

(3) Können solche Packungen mit gasgefüllten Makroporen als Elektrolyt und zugleich als Katalysator-Träger in Gas-Elektroden dienen?

Diese Fragen werden im folgenden an zwei verschiedenen Elektroden untersucht:

(1) Blei/Festsäure/Luft,

(2) Platin/Festsäure/Hydrierkatalysator von Palladium auf Aktivkohle/Wasserstoff.

Hierzu werden verschiedene elektrochemische Methoden angewandt, nämlich chronopotentiometrische, coulometrische, quasistationäre Strom/Spannungs-Messungen und potentiodynamische Strom/Spannungs-Messungen.

2 VERWENDETE STOFFE

2.1 Ionenaustauscher

Um Fehlschlüsse aufgrund von Verunreinigungen zu vermeiden, wurden alle verwendeten Stoffe eingehend analytisch überprüft. Hierzu wurden sowohl Angaben der Lieferfirmen als auch eigene Messungen herangezogen.

Der Kunstharz-Kationenaustauscher "Ionenaustauscher I" von MERCK - im folgenden "Austauscher" genannt - ist ein Polystyrolerivat mit kernsubstituierten Sulfonsäuregruppen (Abb.2.1).

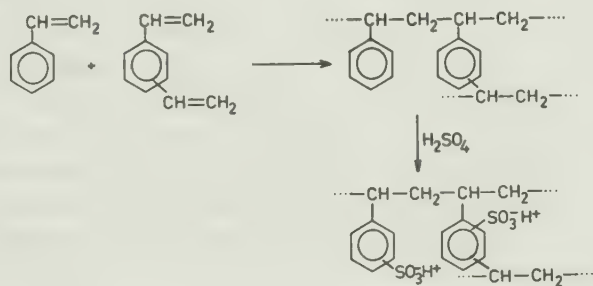


Abb. 2.1 Bildungsreaktion und Strukturformel des stark sauren Kationenaustauschers "Ionenaustauscher I" von MERCK.

Der Austauscher besteht aus dunkelbraunen zusammengeballten Kügelchen die vereinzelt unregelmäßige dunklere Teilchen enthalten. Nach Angaben der Lieferfirma, ist der Austauscher bis 110°C beständig gegen Säuren, Basen, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie gegen viele andere organische Lösungsmittel. Die Stabilität bei Anwesenheit oxydierender und reduzierender Stoffe ist relativ groß.

Die vom Hersteller angegebenen Daten sind in Tab. 2.1 zusammengestellt.

Tab.2.1 Eigenschaften des "Ionenaustauschers I" von MERCK.

Eigenschaften	Meßwerte
Korndurchmesser	0,4 - 0,6 mm
Vernetzungsgrad	8 - 9 Gew. %
Schüttdichte	0,56 g cm ⁻³
Stampfdichte	0,74 g cm ⁻³
Wassergehalt	45 - 55 Gew. %
Quellung beim Austausch	5 Vol. %
pH - Anwendungsbereich	4 - 14
Temperaturstabilität	< 110°C
Regenerierungslösung	5 % Salzsäure
Austauschkapazität	4,5 mol kg ⁻¹ z ⁻¹

Der Vernetzungsgrad entspricht allgemein dem in Molprozent angegebenen "nominellen" Divinylbenzol-Gehalt in der Polymerisationsmischung. In seiner Eigenschaft als stark saurer Kationenaustauscher (Festsäure) ersetzt der Austauscher in durchfließenden Lösungen Kationen durch Protonen oder andere Ionen. Die Ladungszahl der betrachteten Ionensorte wird mit z bezeichnet.

2.2 Elektrodenmetalle

Am verwendeten Feinblei-Elektrodenmaterial verlief die Marshsche Probe für Antimon und Arsen und die Leuchtprobe für Zinn negativ. Es sind also kaum störende Nebenreaktionen zu erwarten.

Platin-Elektroden wurden aus einer Legierung gefertigt, die nach Angaben der Lieferfirma HLRAEUS, wie folgt zusammengesetzt ist:

Platin	82,25 Gew. %
Gold	13,75 Gew. %
Silber	4,00 Gew. %

2.3 Hydrierkatalysator Palladium/Aktivkohle

Der im Imprägnierungsverfahren hergestellte Hydrierkatalysator enthält 10 Gew. % feinverteiltes Palladium auf Aktivkohle. Der Katalysator wird in der oxidischen Form geliefert; er ist allgemein als Heterogenkatalysator zur Durchführung von Hydrierungsreaktionen geeignet. Im folgenden soll dieser Hydrierkatalysator mit Pd/C bezeichnet werden. Seine Eigenschaften werden von der Firma Merck wie folgt angegeben.

Tab. 2.2 Eigenschaften des Hydrierkatalysators von Palladium/Aktivkohle von MERCK.

Eigenschaften	Meßwerte
Gesamtoberfläche	900 - 950 m ² g ⁻¹
Gesamtporenvolumen	0,9 - 1,2 cm ³ g ⁻¹
Schüttgewicht	250 g l ⁻¹
Korndurchmesser < 10 µ	30 Gew. %
Korndurchmesser < 50 µ	85 Gew. %
Korndurchmesser < 100 µ	98 Gew. %

2.4 Elektrolytlösungen

Zur Herstellung von Elektrolytlösungen wurde destilliertes Wasser mit einer Leitfähigkeit von $0,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Schwefelsäure-Lösungen wurden aus entsprechenden "Titrisol"-Lösungen von MERCK hergestellt.

2.5 Gase

Als Reaktionsgase wurden außer Luft, Wasserstoff und Sauerstoff, als Inertgase Stickstoff und Argon verwendet. Ihre Zusammensetzung wird von der Lieferfirma wie folgt angegeben:

Tab. 2.3 Zusammensetzung der verwendeten Gase nach Angaben der Firma LINDE.

Gas		Vol. %
Wasserstoff	Reinheit	99,9
	Sauerstoff	$50 \cdot 10^{-4}$
	Stickstoff	$200 \cdot 10^{-4}$
	Wasser	$50 \cdot 10^{-4}$
Sauerstoff	Reinheit	99,5
Stickstoff	Reinheit	99,9
	Sauerstoff	$3 \cdot 10^{-4}$
	Wasser	$4 \cdot 10^{-4}$
	Wasserstoff	$0,5 \cdot 10^{-4}$
	Kohlenwasserstoffe	$0,5 \cdot 10^{-4}$
Argon	Reinheit	99,9
	Sauerstoff	$1 \cdot 10^{-4}$
	Stickstoff	$5 \cdot 10^{-4}$
	Wasser	$2 \cdot 10^{-4}$

3 EIGENSCHAFTEN VON KUNSTHARZ-KATIONENAUSTAUSCHER-PACKUNGEN

3.1 Elektrochemische Eigenschaften

Hochleistungsfähige gelförmige Kunstharz-Kationenaustauscher bestehen aus einer organischen "Matrix" mit einem System von Poren (von Helfferich [23] "Mikroporen" genannt) an deren innere Oberfläche immobile "Festionen" gebunden sind. Die Gegenionen hierzu sind in den Poren beweglich. Sie können ausgetauscht werden mit Ionen gleichen Vorzeichens aus einer Lösung, in welcher der Ionenaustauscher unlöslich ist. Hohlräume zwischen den Körnern einer Austauscher-Packung werden als "Makroporen" bezeichnet.

Nach den Daten in Tab.2.1 ist das Verhältnis von **Schüttdichte** zur Stampfdichte

$$\rho_S / \rho_A = 0,76.$$

Es sei r der effektive mittlere Radius der Körner, der sich aus dem Mittelwert des Korn-Volumens bei Annahme von Kugelgestalt ergibt. Für das Verhältnis der Oberfläche A einer Packung von Austauscherkörnern zum Gesamtvolumen V der Packung ergibt sich dann

$$A/V = \rho_S / \rho_A \cdot 3/r. \quad (3.1)$$

Es ändert sich also umgekehrt proportional zum mittleren Korndurchmesser. Für $r = 0,5 \text{ mm}$ erhält man

$$A/V = 4,5 \text{ m}^2 \text{ l}^{-1}. \quad (3.2)$$

Infolge ihrer strukturbedingten Eigenart, als Festsäuren oder als Festbasen zu wirken, besitzen Austauscher ungewöhnliche elektrochemische Eigenschaften, die frühzeitig Beachtung gefunden haben. Sie werden in wachsendem Maße technisch genutzt [23].

In Austauschern ist die Gegenionen-Konzentration gewöhnlich größer als ein-molar. Obwohl die Beweglichkeit der Gegenionen im Austauscher geringer ist als in wässriger Lösung, führt

die hohe Konzentration der Gegenionen doch zu einer beträchtlichen Leitfähigkeit von 10^{-7} bis 10^{-5} cm^{-1} [1-15, 22].

Im Gleichgewicht mit sehr verdünnten Lösungen ist die Leitfähigkeit von Austauscher-Packungen bedingt durch die erheblich größere Gegenionen-Konzentration im Austauscher. Wenn die Konzentration der Lösung erhöht wird, wächst auch die Konzentration der Ionen im Austauscher, aber nicht in gleichem Maße. Die Leitfähigkeit der Lösung nimmt rascher zu und überholt schließlich die des Austauschers. Der Konzentrationsunterschied zwischen beiden Phasen wird durch die größere Beweglichkeit der Ionen in der Lösung überkompensiert. Am sogenannten "Äquikonduktionspunkt" haben Austauscher und Lösung die gleiche Leitfähigkeit [1-15, 22].

Es wurden für die Leitfähigkeit von Mehrphasen-Systemen mit Austauschern mehrere Theorien [23] ausgearbeitet, doch erscheint ihre Anwendbarkeit bedenklich wegen der zugrundeliegenden zu einfachen Modellvorstellungen, insbesondere regelmäßige Strukturen und gleichmäßige Verteilung betreffend.

Nach Wyllie und Mitarbeitern [22, 23] lassen sich theoretische Aussagen über elektrochemische Eigenschaften von Austauscher-Packungen mit Hilfe empirischer Parameter durchführen. Es wird davon ausgegangen, daß dem elektrischen Strom, der durch die Austauscher-Packung fließt, grundsätzlich drei Wege offen stehen. Der erste führt abwechselnd durch Austauscherkörner und durch die die Zwischenräume ausfüllende Lösung. Der zweite Weg führt nur durch sich gegenseitig berührende Austauscherkörner. Der dritte Weg führt ausschließlich durch die Lösung unter Umgehung der Körner. Das Modell ersetzt die Packung durch drei parallel geschaltete Widerstände für die möglichen Stromwege. Die in die Rechnung eingehenden Parameter werden empirisch ermittelt.

Über die Leitfähigkeit von Ionenaustauschern, die von der Lösung getrennt sind und deren Quellung durch Verlust von Lösungsmittel zurückgegangen ist, liegen nur wenige

Messungen vor [23]. Trockene Austauscher leiten ausgesprochen schlecht.

Kunstharz-Ionenaustauscher wurden zur Herstellung von nicht-konventionellen galvanischen Zellen verwendet. In diesem Sinne wurden mehrere Möglichkeiten untersucht. [51,54].

(1) Als aktiver Elektrodenbestandteil wurden zum Beispiel Copolymere des Hydrochinons mit Styrol verwendet. Diese Verbindungen können anodisch zu Chinonderivaten oxydiert werden. Der Vorgang ist umkehrbar und zwecks Herstellung von Sekundärzellen untersucht worden [65].

(2) Als Packung oder in Membranform, können Ionenaustauscher in galvanischen Zellen die Funktion einer Festsäure erfüllen. Aufgrund dieser Eigenschaft wurden stabile "Trockenelemente" hergestellt [66,69].

(3) In Konzentrations-Ketten wurden Ionenaustauscher-Membranen zur Separierung von Elektrolyt-Lösungen unterschiedlicher Konzentration verwendet. Solche Membranzellen wurden zur Entsalzung und zur Verwertung der Verdünnungs-Energie von Meerwasser vorgeschlagen. [68].

(4) In Brennstoffzellen werden Ionenaustauscher-Membranen zur Separierung konjugierter Gas-Elektrodenräume verwendet [1,18,52-55,70-76].

Zum Unterschied von den meisten der zitierten Untersuchungen werden hier nicht Membranen, sondern formstabilisierte, kohärente Ionenaustauscher-Packungen insbesondere mit gasgefüllten Poren vom elektrochemischen Standpunkte aus untersucht.

3.2 Katalytische Eigenschaften

Moderne Kunstharz-Ionenaustauscher enthalten katalytisch aktive Gegenionen wie zum Beispiel H^+ , OH^- , CN^- , Hg^{2+} in hohen Konzentrationen. Gegenüber den flüssigen Reaktionsmedien bieten sie den Vorzug, daß die katalytisch wirksamen Ionen an unlösliche Makromoleküle gebunden sind. Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen entsprechen starken Säuren in ihrer katalytischen Wirkung; Anionenaustauscher mit quaternären Ammonium-Gruppen sind in ihrer katalytischen Wirkung starken Basen vergleichbar. Auch eine Katalyse in der Salzform ist möglich, wobei dann die Austauscher als Träger katalytisch aktiver Ionen wie zum Beispiel von Palladium, Molybdän oder von Schwermetallkomplexen dienen [18-23].

Die gezielte Herstellung von Austauschern mit unterschiedlicher Maschenweite der Matrix ermöglicht es, eine Auswahl zwischen verschiedenen Typen zu treffen, die über ihre katalytische Funktion hinaus noch die spezifische Beeinflussung konkurrierender Reaktionen gestatten. Vor allem makroporöse Kunstharz-Austauscher haben sich wegen ihrer hohen Beständigkeit gegen chemische, osmotische, thermische und mechanische Beanspruchung bewährt [1]. Die wichtigsten chemischen Umsetzungen, die auch großtechnisch mit Katalysatorharzen durchgeführt werden, sind Acetalbildung, Aldolkondensation, Alkylierungen, Epoxidationen, Hydratisierungen, Kondensation, Nitrierungen, Oligomerisierungen, Polymerisationen, Veresterungen, Verseifungen, Wasserabspaltung, Zuckerinversion [1].

Bestimmte Umsetzungen, wie zum Beispiel in wasserfreien Medien, lassen sich nur mit makroporösen Harzen befriedigend katalysieren. Für Umsetzungen in wäßrigen Lösungen genügen dagegen meist die konventionellen, gelförmigen Typen.

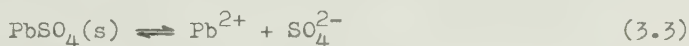
Der größte Teil der bisher veröffentlichten Untersuchungen über die katalytische Wirksamkeit von Ionenaustauschern befaßt sich mit experimentellen und präparativen Fragen.

Eine gut fundierte Theorie existiert diesbezüglich nicht, obwohl sich in jedem Einzelfall die Faktoren, die den Mechanismus bestimmen, klar erkennen lassen.

In elektrochemischen Prozessen sind Austauscher-Packungen mit gasgefüllten Makroporen im Hinblick auf ihre Eigenschaft, als Katalysatorträger zu wirken, nicht untersucht worden.

3.3 Reaktion des Bleisulfates mit stark saueren Kunstharz-Kationenaustauschern

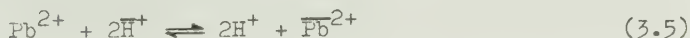
Stark saure Austauscher können schwerlösliche Bodenkörper - wie zum Beispiel Bleisulfat - auflösen, es findet ein "Ionenaustausch zweiter Art" statt. Im Gleichgewicht mit dem festen Bodenkörper Bleisulfat enthält die Lösung eine gewisse Konzentration von Blei-Ionen. Werden diese Ionen infolge eines Kationenaustausches aus der Lösung entfernt, so werden gleichartige Ionen durch Auflösung des Bodenkörpers nachgeliefert. Zwischen festem Bleisulfat und den hydratisierten Pb^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen besteht das Gleichgewicht



mit dem Löslichkeitsprodukt:

$$K_L = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-8} (\text{mol l}^{-1})^2. \quad (3.4)$$

Da die Lösung unter den in diesen Untersuchungen gewählten Bedingungen als an Blei-Ionen "ideal verdünnt" anzusehen ist, braucht für Pb^{2+} kein Aktivitätskoeffizient berücksichtigt zu werden. Die Kationen Pb^{2+} werden vom Austauscher gemäß der Bruttoreaktion



aufgenommen, gemäß dem Austausch-Gleichgewicht:

$$K = \overline{c}(\overline{\text{Pb}}^{2+}) / c(\text{Pb}^{2+}) \cdot [a(\text{H}^+) / \overline{c}(\overline{\text{H}}^+)]^2. \quad (3.6)$$

Überstrichene Stoffsymbole beziehen sich auf das Innere des Austauschers. Hierbei werden auch die Aktivitätskoeffizien-

ten im Austauscher als 1 angenommen. Konzentrationsangaben im Austauscher werden hier stets als "Molalitäten" angegeben, das heißt auf die Masse m des Austauschers bezogen, und nicht - wie in der Lösung - als "Molaritäten", das heißt auf das Volumen bezogen. Das Phasenschema [23] in Abb.3.1 veranschaulicht diesen Gleichgewichtszustand.

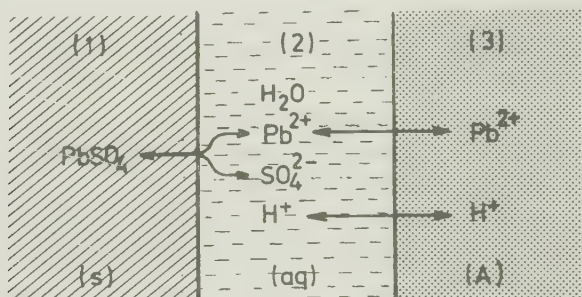


Abb.3.1 Phasenschema zur Gleichgewichtseinstellung bei der Auflösung von Bleisulfat durch den Austauscher in der R-H Form.

(1) Bleisulfat (2) wäßrige Lösung (3) Austauscher

Zwecks Bestimmung der quantitativen Zusammenhänge geht man aus von einem Volumen V einer mit Bleisulfat gesättigten wäßrigen Schwefelsäurelösung.

Die Ausgangskonzentration von SO_4^{2-} sei mit c_1 bezeichnet. In dem System sei eine hinreichende Menge Bodenkörper vorhanden. Davon zunächst getrennt sei ein Ionenaustauscher in der R-H Form, der in wäßriger Schwefelsäurelösung mit derselben Sulfatkonzentration gequollen ist. Die Ausgangskonzentration von H^+ im Austauscher sei mit $\bar{c}_1$ bezeichnet.

Wird nun dieser Austauscher zur Lösung gegeben, erfolgt Austausch von Pb^{2+} gegen H^+ bis zur Einstellung des Gleichgewichts.

tes, wobei Bodenkörper aufgelöst wird und somit die SO_4^{2-} -Konzentration in der Lösung zunimmt. Ihre Endkonzentration sei mit c_2 und die von $\bar{\text{H}}^+$ im Austauscher mit $\bar{c}_2$ bezeichnet.

Da K_L sehr klein ist, kann die Mengenänderung von Pb^{2+} in der Lösung vernachlässigt werden. Auch die Schwefelsäureadsorption im Austauscher wird vernachlässigt. Im Endzustand gilt somit für eine Austauscher-Masse m :

$$m \bar{c}(\text{Pb}^{2+}) = V (c_2 - c_1) = \Delta n. \quad (3.7)$$

Hier ist Δn die über die Änderung der Schwefelsäurekonzentration in der Lösung meßbare Menge des durch Ionenaustausch aufgelösten Bodenkörpers. Aufgrund der Elektroneutralität im Inneren des Austauschers gilt die Beziehung:

$$\bar{c}_2 = \bar{c}_1 - 1/2 \bar{c}(\text{Pb}^{2+}) = \bar{c}_1 - 1/2 \Delta n/m. \quad (3.8)$$

Für die Austauschkonstante ergibt sich dann:

$$K = \frac{\Delta n}{m} \cdot \frac{c_2 a(\text{H}^+) f_{\pm}^{3/2}}{K_L (\bar{c}_1 - 1/2 \Delta n/m)^2}, \quad (3.9)$$

wobei $f_{\pm}$ der mittlere Aktivitätskoeffizient der Schwefelsäure in der Lösung ist. Da nach Gl.(3.3) c_2 gemäß

$$c_2 = c_1 + \Delta n/V \quad (3.10)$$

substituiert werden kann, erhält man:

$$K = \frac{\Delta n \cdot 4 (c_1 + \Delta n/V)^3 f_{\pm}^{3/2}}{m K_L (\bar{c}_1 - 1/2 \Delta n/m)^2}. \quad (3.11)$$

In dieser Formulierung enthält K ausschließlich meßbare Größen*).

*) Einige Ansätze zu diesen Überlegungen zur Gleichgewichtseinstellung findet man in dem Buch "Ionenaustauscher Bd. I" von F.Helfferich [23].

4 ANGEWANDTE UNTERSUCHUNGSMETHODEN

4.1 Zur Methodik der angewandten elektrochemischen Untersuchungen

Elektrochemische Reaktionen kann man ebenso wie rein chemische in thermodynamischer und in kinetischer Hinsicht betrachten. In thermodynamischer Hinsicht interessiert das an der Elektrode sich einstellende Gleichgewichts-Potential und die dementsprechende Ionenaktivität. Vom kinetischen Standpunkt aus interessieren die Reaktionsgeschwindigkeiten, die den Reaktionshemmungen entsprechenden Arten der Überspannung bei Stromfluß und der Reaktionsmechanismus, der im weiteren kurz als "Mechanismus" bezeichnet wird [24-31].

Wie bei allen physikochemischen Untersuchungen ist es auch bei der Analyse von Elektrodenprozessen vorteilhaft, mehrere voneinander unabhängige Meßverfahren miteinander zu verbinden, wobei zu stationären Untersuchungsmethoden mindestens eine instationäre Untersuchungsmethode hinzukommen sollte. In Tab.4.1 sind die in der vorliegenden Arbeit angewandten Untersuchungsmethoden zusammengestellt.

Elektrochemische Meßergebnisse lassen sich über die Vorgabe von physikalischen und von chemischen Meßgrößen (Potential, Temperatur, Konzentrationen u.s.w) an der untersuchten Elektrode sinngemäß den Reaktionsteilschritten der entsprechenden Elektrodenreaktion zuordnen. Zu diesem Zweck angefertigte Meßzellen werden in Abmessungen, Form und Funktionalität durch die beabsichtigten Versuche bestimmt. Zur Interpretation experimentell gesicherter Zusammenhänge werden Grundgleichungen der Elektrochemie und elektrochemische Tabellenwerke herangezogen [107,108]. Es erweist sich oft als nützlich, Vergleiche mit nicht-elektrochemischen Messungen anzustellen.

Bei der Konstruktion der hier verwendeten elektrochemischen Meßzellen waren problemspezifische Bedingungen zu erfüllen. Deshalb mußten mehrere spezielle Meßzellen entwickelt werden. Ströme und Spannungen an Meßzellen wurden mit Digitalmeßgeräten gemessen und überwacht.

Tab. 4.1 Zusammenstellung der angewandten elektrochemischen Untersuchungsmethoden.

Meßmethode	Chrono- Potentiometrie	Potentiostatische Coulometrie	Strom - Potential - Messung	
			potentiostatisch	potentiodynamisch
vorgegebene Größe	$I = 0$	$U = \text{const}$	U	$U(t)$
gemessene Größe	$U(t)$ "Ruhepotential"	$q = \int I \, dt$	$I(U)_{\text{stat}}$	$I(t)$
Informationen über:	Art der Elektro- denreaktion, Gleichgewichts- potential, Konzentration von Reaktionspart- nern	Umgesetzte Stoffmenge, Geschwindigkeit von Elektroden- reaktionen	stationäres Elek- troden-Verhalten, stationäre Geschwindigkeit von Elektroden- reaktionen, Konzentrations- messung aus Grenz- strom	umgesetzte Stoff- mengen, Art, Po- tentialbereich und "Irreversibi- lität" von Elek- trodenreaktionen, Beschaffenheit der Elektroden- oberfläche

Für die hier durchgeführten elektrochemischen Messungen wurden folgende Meßgeräte benützt:

Als Spannungsgeber:

"Präzisions-Spannungsgeber"

(KNICK)

Voltage Scan-Generator VSG

(WENKING)

Als Potentiostat:

Potentiostat Modell 68 FRO 0,5

(WENKING)

Potentiostat PIT 20-2X

(TACUSSEL)

Als Spannungsmesser:

Digital-Multimeter UNIGOR D 410

(METRAWATT)

Digital-Multimeter

(DATA PRECISION)

Als Registriergeräte:

X-Y Schreiber OMNIGRAPHIC

(HOUSTON INSTR.)

X-Y Schreiber Typ 3078

(YOKOGAWA)

Punktschreiber "Multiscript 3"

(METRAWATT)

4.2 Chrono-Potentiometrie

Potentiometrische Bestimmungen werden zur Ermittlung von Elektrolyt-Konzentrationen herangezogen. Unter Potentiometrie versteht man die Messung von Ruhepotentialen einer Elektrode, das heißt der Spannung zwischen Arbeitselektrode und Bezugslektrode der Meßzelle im stromlosen Zustand. Bei der Chrono-Potentiometrie ist die Meßgröße zeitabhängig und wird registriert.

Unter der Voraussetzung, daß die untersuchte Elektrodenreaktion stromlos im Gleichgewicht steht, stimmt das Ruhepotential mit dem Gleichgewichtspotential überein. Die Chrono-Potentiometrie liefert dann - entsprechend der Nernstschen Gleichung - Aussagen über Konzentrationen in der Elektrolytlösung als Funktion der Zeit. Man kann mit dieser Methode Elektroden erster Art, Redoxelektroden und Elektroden zweiter Art untersuchen. Bei den Elektroden erster Art hängt

das Elektrodenpotential von der Aktivität der Kationen ab, auf die die entsprechende Elektrode anspricht, bei Redox-Elektroden vom Verhältnis der Konzentrationen des in der Lösung enthaltenen korrespondierenden Redoxpaares und bei Elektroden zweiter Art von der Konzentration der Anionen, die an der Bildung der zweiten festen Phase beteiligt sind. Hier wurden die Elektroden

- (a) Blei/Austauscher/Luftsauerstoff,
- (b) Platin/Austauscher mit Hydrierkatalysator/
/Wasserstoff,

chronopotentiometrisch untersucht. Als Bezugs Elektroden dienten im Falle (a) eine Blei/Bleisulfat-Elektrode und im Falle (b) eine Platin/Wasserstoff-Elektrode in jeweils ein-molarer wässriger Schwefelsäurelösung.

4.3 Potentiostatische Coulometrie

Bei der potentiostatischen Coulometrie zwingt man der Arbeitselektrode mit einem Potentiostaten ein konstantes Elektrodenpotential auf, dessen Wert möglichst so gewählt ist, daß eine vollständige elektrochemische Umsetzung nur des zu bestimmenden Stoffes erfolgt. Das entsprechende Elektrodenpotential wird zweckmäßig experimentell ermittelten Strom-Spannungs-Kurven entnommen.

Aus der Meßgröße Ladung erhält man dann Informationen über die umgesetzte Stoffmenge sowie über die Potential- und Zeitabhängigkeit der Elektrodenbruttoreaktion. Die Meßgröße Ladung erhält man mittels eines Coulometers oder durch elektronische, rechnerische oder graphische Integration der Strom-Zeit-Kurve. Soll-Potentialwerte wurden hier um 500 mV positiver beziehungsweise negativer als das Entladungspotential der zu bestimmenden Ladungsträger gewählt.

4.4 Quasistationäre Strom-Potential-Messungen

Wird in einer elektrochemischen Meßzelle der stationäre Strom in Abhängigkeit vom vorgegebenen Potentialwert gemessen, erhält man eine stationäre Strom-Potential-Kurve. An eine solche Kurve kann man näherungsweise an jeden Kurvenpunkt die Tangente anlegen. Aus der Steigung dI/dU der Tangente läßt sich dann ein im allgemeinen vom Potential abhängiger differentieller Widerstand

$$R_d = dU/dI \quad (4.1)$$

ermitteln, der - in Anlehnung an Delahay [32] - "Polarisationswiderstand" genannt sei. Durch Vergleich des vorgegebenen Potentials mit Gleichgewichtspotentialen ergeben sich aus der Gestalt der Kurve Aussagen über die Art der ablaufenden Elektrodenreaktion; aus dem Strom ergibt sich deren Geschwindigkeit. Grenzströme, das heißt Ströme, die in gewissen Potentialbereichen (nahezu) konstant sind, ermöglichen die Ermittlung der Konzentration von Reaktionsteilnehmern und deren Identifizierung.

Die Kurven werden punktweise aufgenommen durch Einstellen von Potentialwerten und Abwarten eines "stationären" Stromes, oder kontinuierlich registriert bei hinreichend langsamer Änderung des Potentials, zum Beispiel:

$$|dU/dt| < 1 \text{ mV s}^{-1}. \quad (4.2)$$

Der überstrichene Potentialbereich sollte der elektrochemischen Natur der zu bestimmenden Elektrode entsprechen.

4.5 Potentiodynamische Strom-Potential-Messungen

Bei der potentiodynamischen Aufnahme von Strom-Potential-Kurven wird zwischen der Arbeitselektrode und der Bezugsselektrode mittels eines Potentiostaten ein abwechselnd zeitproportional steigendes und zeitproportional fallendes

Potential vorgegeben. Der verwendete "Scan-Generator" von WENKING erlaubt Perioden zwischen 10 Minuten und 10^{-3} Sekunden einzustellen, wobei mit steigenden Spannungsgeschwindigkeiten Umladungsvorgänge gegenüber den Durchtrittsvorgängen immer mehr die Kurvengestalt bestimmen. Je größer die gewählte Änderungsgeschwindigkeit dU/dt des Potentials, desto größer sind die Abweichungen von der stationären Strom/Potential-Kurve.

Bei Zunahme der Spannung - "anodischer Zweig" - finden Oxydationsvorgänge statt, deren Produkte zumindest teilweise bei Abnahme der Spannung - "kathodischer Zweig" - wieder reduziert werden. Je nach den Hemmungen der anodischen und der inversen kathodischen Reaktion erhält man Verschiebungen des anodischen und des kathodischen Kurvenverlaufs gegeneinander.

Die Methode liefert qualitative und quantitative Aussagen über umgesetzte Stoffe, über Bildung von Adsorptionsschichten, über Art und Zusammenwirken von Reaktionsteilschritten, das heißt über den "Mechanismus", und über die "Irreversibilität" der Elektrodenreaktion.

5 STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN AUSTAUSCHER-PACKUNGEN

5.1 Photometrische Untersuchung der Festionen-Verteilung

Bei der Herstellung hochleistungsfähiger Austauscher fallen Produkte an, deren Festionen-Konzentration von Korn zu Korn in gewissen Grenzen schwankt. Bei nicht vollständig sulpho-nierten Austauschern wird vermutet, daß sogar innerhalb eines einzelnen Austauscherkornes Gradienten der Festionenkon-zentration vorhanden sind [23]. Es soll im weiteren untersucht werden, inwieweit die Heterogenität der Festionen-Konzentration in dem hier verwendeten Austauscher und die dadurch bedingte Heterogenität der Gegenionenaktivität in einer Austausch-Packung deren elektrochemische Eigenschaften beeinflussen.

Durch Austausch-Adsorption von Methylenblau ist es möglich,

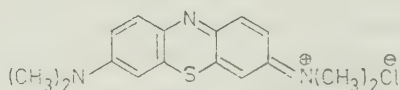


Abb.5.1 Strukturformel von Methylenblau.

den festionenbedingten Austausch-Vorgang visuell zu verfolgen. Zu diesem Zweck werden 10 ml Austauscher mit einer verdünnten Methylenblau-Lösung behandelt. Nach der Gleichgewichtseinstellung wird dann eine Lage Austauscherkörner in wäßrigem Medium (in einer Küvette aus Plexiglas) mit einem fotografischen Vergrößerungsapparat auf Fotopapier abgebildet. Aus den so erhaltenen Bildern (Abb.5.2 und 5.3) läßt sich über die Schwärzung die relative Intensität der Blaufärbung ermitteln.

Da man Proportionalität zwischen dieser Intensität und der Festionen-Konzentration annehmen kann, erhält man durch statistische Auswertung des Schwärzungsgrades der Flächenelemente, in gewissen Fehlergrenzen, die statistische Vertei-

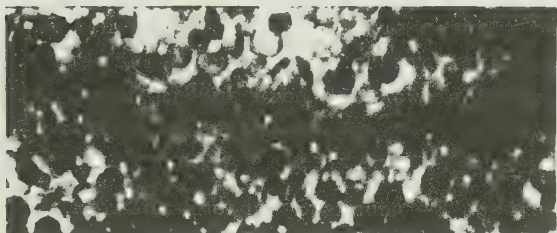


Abb.5.2 Austauscherschicht in Wasser kurz nach Zugabe von Methylenblau-Lösung.



Abb.5.3 Austauscherschicht in Wasser 15 Minuten nach Zugabe von Methylenblau-Lösung.

lung der Festionen in der Austauscher-Packung. Die Verteilung wird durch eine asymmetrische Glockenkurve dargestellt (Abb.5.4 Kurve a).

Eine andere Möglichkeit, Festionen-Konzentrationsbereiche sichtbar zu machen, besteht über die Bildung von Kupfersulfid-Einschlußkörpern. In diesem Falle wird eine Austauscherprobe mit Kupfersulfatlösung behandelt.

Infolge des Ionenaustausch-Vorganges



treten anstelle der $\overline{\text{H}}^+$ -Ionen zweiwertige $\overline{\text{Cu}}^{2+}$ -Ionen und kompensieren die elektrischen Ladungen der inselförmig verteilten Festionen. Die mit destilliertem Wasser gewaschene Probe wird daraufhin mit wäßriger Schwefelwasserstofflösung behandelt und wieder mit destilliertem Wasser gewaschen,



Auf diese Weise entsteht im Austauscher ein schwer löslicher schwarzer Niederschlag von Kupfersulfid. Es kann vorausgesetzt werden, daß die Menge des gebildeten Niederschlages der Festionen-Konzentration proportional ist. Die statistische Auswertung des Schwärzungsgrades nach der beschriebenen Me-

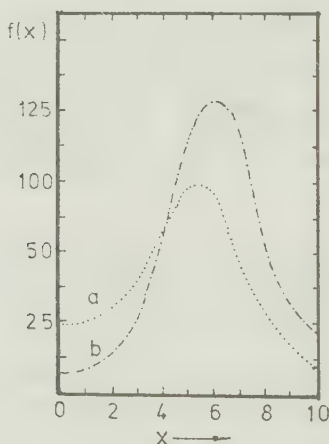


Abb. 5.4 Statistische Verteilung der Schwärzung über gleichgroße Flächenelemente (4mm^2) der fotografischen Bilder von: a) Methylenblau-Austausch-Adsorption, b) Kupfersulfid-Bildung, x relative Schwärzung, $f(x)$ gibt die Anzahl der Flächenelemente mit der relativen Schwärzung x an.

thode führt im Rahmen der Meßgenauigkeit zur asymmetrischen Glockenkurve Abb.5.4 Kurve b.

5.2 Potentiometrische Untersuchung der Festionen-Verteilung

Eine quaderförmige oben offene Meßzelle nach Abb.5.5 enthält die zu untersuchende Austauscher-Packung mit luftgefüllten Poren samt flüssiger Phase im stabilen Austausch-Gleichgewicht. Die Zelle ist auf einer horizontalen Unterlage verschiebbar. Ein Bleielektrodenpaar (E_1 und E_2) kann oberhalb der Zelle so fixiert werden, daß die beiden chemisch identischen Bleielektroden-Spitzen je 2 mm tief in die Austauscher-Packung mit luftgefüllten Poren I eintauchen. Die beiden Bleielektroden sind mit einem U/t-Schreiber verbunden.

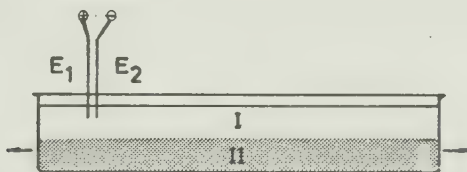


Abb.5.5 Meßzelle zur potentiometrischen Bestimmung der Festionenverteilung in einer Austauscher-Packung.

E_1 und E_2 drahtförmige Bleielektroden aus Feinblei,
I Zweiphasensystem Austauscher/Luft, II Zweiphasensystem Austauscher/Lösung.

Durch horizontales Bewegen der Meßzelle, so daß alle Punkte der zu untersuchenden Oberfläche berührt werden, wird für jeden Meßpunkt ein anderer Spannungswert registriert. Die statistische Auswertung der Meßergebnisse ergibt dann ebenfalls eine asymmetrische Glockenkurve. Die größte Häufigkeitsdichte entspricht dabei dem Spannungswert:

$$U = + 0,3 \text{ mV}$$

$$(5.3)$$

Es wurden maximale Spannungs-Werte von 3,5 mV zwischen E_1 und E_2 registriert.

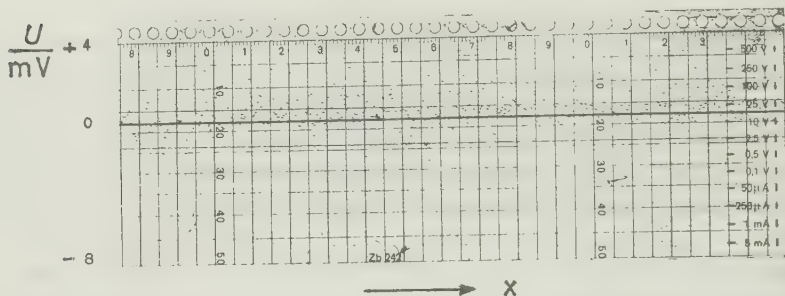
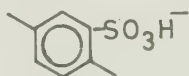


Abb. 5.6 Spannungs/Orts-Diagramm zur Zellspannungs-Verteilung in einer Austauscher-Packung.

Die Wertepaare aus Tab. 5.1 entsprechen der räumlich stabilen Inselstruktur der Festionen



(5.4)

in der untersuchten austauscher-Packung.

Tab. 5.1 Die prozentuale Verteilung von Festionen-Konzentrationen in einer Austauscher-Packung.

U/mV	3,0	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0,3	0,0	-0,5	-1,0	-1,5	-2,
%	0,9	1,8	2,7	4,1	7,3	12	19	21	18	7,3	2,7	1,3	0,

Diese Meßergebnisse sind in dem Sinne zu verallgemeinern, daß in realen Austauscherpackungen auch im thermodynamische Gleichgewichtszustand zeitunabhängig inselförmig verteilte Festionenaktivitäts-Gradienten vorhanden sind. Dieser Zusammenhang ist aus Abb. 5.7 ersichtlich.

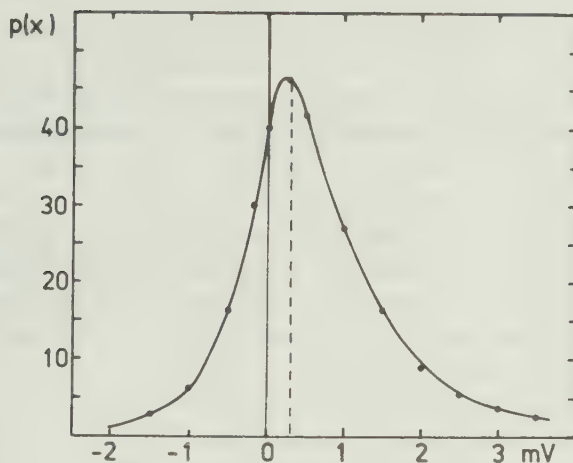


Abb.5.7 Verteilungs-Funktion von potentiometrisch bestimmten Festionen-Konzentrationen in einer Austauscherpackung U Spannung, $p(x)$ Anzahl von identischen Zellspannungs-Meßwerten

Aufgrund der obigen Erkenntnisse können Austauscher-Packungen in der R-H Form in elektrochemischer Hinsicht als "quasi-homogene" Festsäuren betrachtet werden weil die feststellbaren Abweichungen von der Durchschnittskonzentration der Festionen zwar vorhanden, aber wertmäßig nicht von Bedeutung sind.

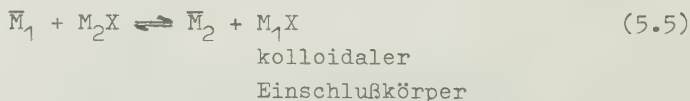
Aus der Nernstschen Gleichung ergeben sich nämlich aus Potentialschwankungen von ± 2 mV (vgl. Abb.5.7) bei $z = 1$ Konzentrationsschwankungen um ca. 8 %.

5.3 Niederschlagsbildung in und an Austauscherkörnern

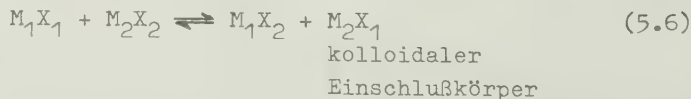
Physikalische und chemische Eigenschaften von Verbundstoffen werden durch Variation der Stoffzusammensetzung grundlegend beeinflusst. Die jeweiligen Effekte entstehen durch Bildung zusätzlicher innerer Phasengrenzen oder auch anderer system-spezifischer Strukturelemente. Im gegebenen Falle wären zu erwartende neue elektrochemische Eigenschaften ein Ergebnis des Zusammenwirkens des Austauschergels mit systemeigenen Einschlußkörpern. Für das Einbringen von Heterogenkatalysatoren in Austauscher-Packungen gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

(1) Einbringen durch Niederschlagsbildung im Inneren des formstabilen Austauschers, wobei kolloidale Einschlußkörper im Austauschergel auf mehrere Arten gebildet werden können *

(a) Infolge eines Ionenaustausch-Vorganges erster Ordnung der Metallionen M_1 und M_2 :



(b) Ohne Ionenaustausch, wobei das Austauschergel "Trägermaterial" einer Niederschlagsreaktion ist:



(c) Durch Elektrolyse konnten Austauscherkörner - in neutralem Medium - mit metallischen Einschlußkörpern von Silber, Kupfer, Platin, Quecksilber und anderen dotiert werden.

*) Untersuchungen diesbezüglich wurden von G.Hager an der Universität Babes-Bolyai/Rumänien durchgeführt.

(2) Einbringen von Heterogenkatalysator-Körnern durch mechanische Dispersion eines unlöslichen Feststoffes - des Katalysators - in der Ionenaustauscher-Packung mit gasgefüllten Makroporen, wobei im Endzustand unlösliche Heterogenkatalysator-Partikeln an den Austauscherkörnern haften bleiben.

Solche katalytisch aktive Mehrphasensysteme

Austauscher/Gas/Heterogenkatalysator

konnten durch Vermengen von gequollenen Austauscherkörnern mit Katalysatorpulver hergestellt werden. Der Heterogenkatalysator muß in dem Austauscher unlöslich sein.

5.4 Strukturelemente in Austauscher-Packungen

In morphologischer Hinsicht werden hier formstabilisierte Packungen von gequollenen Austauscherkörnern mit gasgefüllten Makroporen als hochporöse Festsäure angesehen.

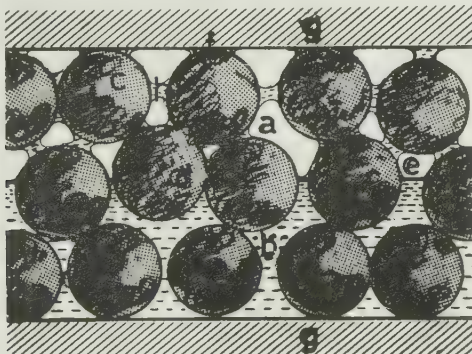


Abb.5.8 Modellvorstellung zur Morphologie von Austauscher-Packungen:

a gasgefülltes Makroporensystem, b lösungsgefülltes Makroporensystem, c Austauscher-Elektrolyt, d Kontaktfläche Austauscherkorn/Austauscherkorn, e Phasengrenze Flüssigkeit/Gasphase, f Kontaktfläche Austauscherkorn/Gefäßbegrenzung, g Gefäßwand, h adhäsionsbedingte flüssige Kontakt-Menisken.

Die physikochemischen Eigenschaften von hochporösen Festsäure-Packungen sind dann gegeben durch das Zusammenspiel der Funktionen von Strukturelementen, die in Abb.5.8 veranschaulicht sind. Die in dieser Abbildung genannten Strukturelemente sollen im weiteren hinsichtlich ihrer Morphologie und ihrer Funktionen einzeln betrachtet werden.

(a) Gasgefüllte Makroporen

Die Struktur des aus kugelförmigen Austauscherkörnern bestehenden realen Systems entspricht derjenigen eines kohärenten räumlich stabilen Porensystems mit nahezu größtmöglicher Packungsdichte. Die sich berührenden Körner bilden ein mechanisch stabiles Gerüst aus Festsäure, zwischen denen ("Makroporen") sich eine Gasphase befindet. Es wird dadurch eine große und stabile Phasengrenze Festelektrolyt/Poreninneres gebildet (Abb.5.9).

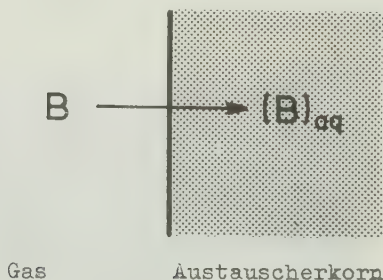


Abb.5.9 Phasenschema Gasphase/Austauscherelektrolyt
B Reaktionspartner.

Das Gesamtvolumen V_p aller Poren kann gemessen werden, indem man die flüssige Phase aus der zu untersuchenden Packung absaugt und volumetrisch bestimmt.

Aus dem Volumen der abgesaugten flüssigen Phase läßt sich dann die innere Oberfläche unter Annahme eines durchschnittlichen Porendurchmessers größenordnungsmäßig nach Gl.(3.1) abschätzen. Für den hier verwendeten Austauscher wurde eine volumenbezogene innere Makroporen-Oberfläche von $4,5 \text{ m}^2 \text{ l}^{-1}$ gefunden.

Bezeichnet man das Gesamtvolumen der Austauscher-Packung mit V so erhält man gemäß der Beziehung

$$p = V_p/V \quad (5.7)$$

einen als Porosität bezeichneten Parameter. Die innere Oberfläche einer Austauscherpackung ist der Porosität proportional.

(b) Flüssigkeitsgefüllte Makroporen

Infolge des Kapillardruckes werden wäßrige Lösungen in Austauscherpackungen hineingesogen, wobei für den Austauscher ein Meßwert von

$$p_k = 60 \text{ mb} \quad (5.8)$$

bestimmt wurde. Dadurch entsteht zwischen den Phasen ein Gleichgewichtszustand wie er aus der Abb.5.8 und aus dem Phasenschema nach Abb.5.10 ersichtlich ist.

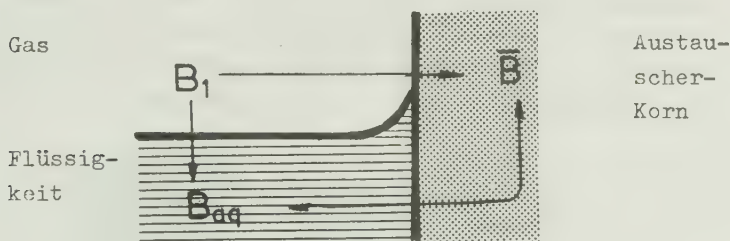


Abb.5.10 Phasenschema Gas/Flüssigkeit/Austauscherkorn
B Reaktionspartner

Durch ihr Eigengewicht wird sich die flüssige Phase stets am Boden der Meßzellen ansammeln, wobei es auch zur Gleichgewichtseinstellung mit der Bodenphase kommt. Das Gleichgewicht wird durch die für Austauschvorgänge geltenden Gesetzmäßigkeiten bestimmt.

(c) Austauscherelektrolyt

Jedes einzelne Austauscherkorn bewahrt in der Packung seine Individualität. Gleichzeitig berührt es aber benachbarte Körner, so daß ein Austauscherkorn in realen Packungen mit 8 bis 20 Nachbarkörnern in Berührung steht [23]. An den Berührungsstellen der Körner soll Kontinuität der Austauschphase angenommen werden. Die Größe der Kontaktfläche ist druckabhängig. Diese Eigenschaft wirkt sich entsprechend auf die Ionenleitfähigkeit der Austauscherelektrolyt-Packung aus.



Abb. 5.11 Schema der gelförmigen Grenzflächen Austauscher/Austauscher. $\bar{A}$ Gegenion, Fl flüssiger Kontakt-Meniskus

(d) Kontaktmenisken

Zwischen allen festen Strukturelementen einer Austauscherelektrolyt-Packung bilden sich durch Kapillarkwirkung flüssige Kontaktmenisken aus, die - falls hinreichend ionenleitend - erheblich zur Leitfähigkeit der gesamten Packung beitragen. Ihre Funktionalität ist in Abb. 5.12 dargestellt.

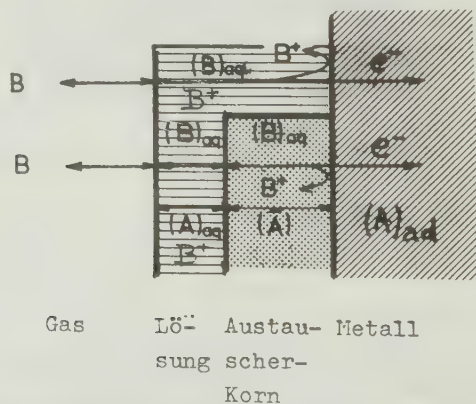


Abb. 5.12 Phasenschema zur Funktion von Kontakt-Menisken in Austauscherelektrolyt-Packungen.

B Reaktionspartner, A und $\bar{A}$ Gegenionen.

(e) Grenzfläche Gas/Elektrolytlösung

Als Grundbedingung hinsichtlich der Funktion von Austauscherelektrolyt-Packungen für elektrochemische Zwecke muß stets der notwendige Feuchtigkeitsgehalt realisiert sein, da sonst reaktionshemmende Veränderungen an den Strukturelementen:

- (a) gasgefüllte Makroporen
- (b) Grenzfläche Austauscherkorn/Austauscherkorn
- (c) Kontaktmenisken
- (d) Grenzfläche Gas/Elektrolytlösung

auftreten. Dieser für die Funktion der Austauscherpackung unerwünschte Effekt läßt sich durch kontrollierte Verdunstung beziehungsweise Kondensation von Wasserdampf über die zirkulierende Gasphase vermeiden.

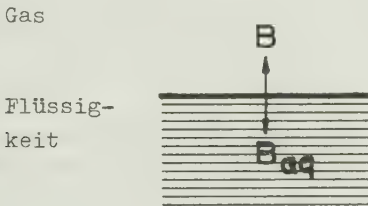


Abb.5.13 Phasenschema Gas/Elektrolytlösung in einer Austauscher-Packung mit teilweise elektrolytgefüllten und mit teilweise gasgefüllten Makroporen.
B Reaktionspartner.

6. AUSTAUSCHER-PACKUNGEN ALS ELEKTROLYT

6.1 Untersuchtes Stoffsystem

Austauscher-Packungen werden im folgenden in elektrochemischen Zellen als Elektrolyt zwischen zwei gleichartigen Metallelektroden untersucht. Der Austauscher ist in wäßriger Elektrolytlösung gequollen, so daß Austausch-Gleichgewicht besteht. In dieser Form wäre die Zelle symmetrisch und hätte eine verschwindende Ruhespannung. Asymmetrie wird dadurch erzeugt, daß die Zwischenräume zwischen den Austauscherkörnern - die Makroporen - in beiden aneinandergrenzenden Elektrodenräumen mit verschiedenen Medien gefüllt sind. Im einen Elektrodenraum sind die Poren mit der Elektrolytlösung gefüllt, mit der der Austauscher im Gleichgewicht ist; im anderen wird ein reaktives oder inertes Füllgas verwendet. Um die Grenze zwischen beiden Bereichen zu stabilisieren, werden die Elektroden vertikal übereinander angeordnet, so daß eine horizontal verlaufende Grenzfläche Gas/Flüssigkeit zwischen beiden Elektrodenräumen resultiert.

Als Elektrolytlösung wird - wie erwähnt - ein-molare Schwefelsäure verwendet. Als reaktives Füllgas werden Sauerstoff und Luft, als inertes Füllgas Stickstoff eingesetzt. Als Elektroden wurden zunächst für Vorversuche verschiedene Metalle verwendet. Messungen der Ruhespannung von Zellen mit Luft als Füllgas ergaben für diese Metalle eine Abstufung in der angegebenen Reihenfolge von höheren zu tieferen Wert

Blei > Aluminium > Eisen > Kupfer > Zink

Da Blei die höchsten Spannungswerte liefert und außerdem für elektrochemische Energiespeicher von besonderem Interesse ist, wurde es als Elektrodenmetall für die folgenden Untersuchungen ausgewählt. Abb.6.1 zeigt das Phasenschema der untersuchten Zelle:

⊕ Blei/(Austauscher+Gas)/(Austauscher+H₂SO₄)/Blei ⊕
System I System II

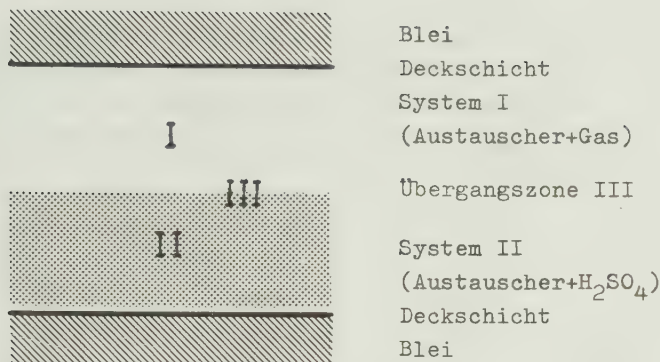
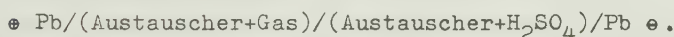


Abb.6.1 Phasenschema einer Zelle



Um einen Überblick über mögliche Reaktionen in diesen Systemen zu gewinnen, werden im folgenden thermodynamische Daten des Systems

Blei/Schwefelsäure/Sauerstoff

zusammengestellt und diskutiert. Aufgrund aller Ergebnisse werden dann Aussagen über elektrochemische Eigenschaften von Austauscher-Packungen gemacht.

6.2 Zur Thermodynamik des Systems Blei/Schwefelsäure

Zu den wichtigsten Verbindungen des Systems, wie es auch im Bleiakkumulator vorliegt, sind thermodynamische Daten in Tab.6.1 zusammengestellt [107-109]. Wichtige chemische Reaktionen und ihre freien Reaktionsenthalpien, wie sie sich aus den freien Bildungsenthalpien der Tab.6.1 ergeben, sind in Tab.6.2 angeführt. Ergänzend sei hier noch vermerkt, daß bei Ionenaustausch-Vorgängen Reaktionsenthalpien von $\Delta H_{\text{Austausch}} = 4...8 \text{ kJ mol}^{-1}$ gemessen werden [23].

Tab.6.1 Thermodynamische Daten der hier relevanten Bleiverbindungen, des Wassers und der Schwefelsäure (einkomponentig in Wasser) im Standard-Zustand bei 25°C:
Bildungsenthalpien ΔH_B° , freie Bildungsenthalpien ΔG_B° , molare Entropie S_B° .

B	ΔH_B° kJ mol ⁻¹	ΔG_B° kJ mol ⁻¹	S_B° J mol ⁻¹ K ⁻¹
PbO (rot)	- 219,2	- 189,3	69,5
PbO (gelb)	- 217,9	- 188,6	76,6
Pb ₃ O ₄	- 735,2	- 618,0	211,4
PbO ₂	- 276,6	- 219,1	76,6
PbSO ₄	- 919,0	- 811,8	148,6
H ₂ SO ₄ (aq)	- 907,5	- 742,5	17,0
H ₂ O	- 285,9	- 237,4	69,96
HSO ₄ ⁻¹	- 886,3	- 753,4	126,9

Tab.6.2 Freie Reaktionsenthalpien ΔG° im Standard-Zustand von Reaktionen der in Tab.6.2 angegebenen Stoffe [107].

Reaktion	ΔG° kJ mol ⁻¹
2/3 PbO ₂ + 1/3 Pb $\longrightarrow$ 1/3 Pb ₃ O ₄	- 59,9
1/4 Pb ₃ O ₄ + 1/4 Pb $\longrightarrow$ PbO	- 34,8
1/2 PbO ₂ + 1/2 Pb $\longrightarrow$ PbO	- 79,7
PbO + H ₂ SO ₄ (aq) $\longrightarrow$ PbSO ₄ + H ₂ O	- 117,4
1/3 Pb ₃ O ₄ + H ₂ SO ₄ (aq) $\longrightarrow$ PbSO ₄ + H ₂ O + 1/6 O ₂	- 100,7
PbO ₂ + H ₂ SO ₄ (aq) $\longrightarrow$ PbSO ₄ + H ₂ O + 1/2 O ₂	- 87,6
1/4 Pb ₃ O ₄ + 1/4 Pb + H ₂ SO ₄ (aq) $\longrightarrow$ PbSO ₄ + H ₂ O	- 152,2
1/2 PbO ₂ + 1/2 Pb + H ₂ SO ₄ (aq) $\longrightarrow$ PbSO ₄ + H ₂ O	- 197,1

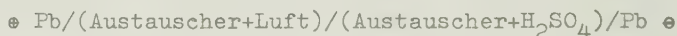
Tab. 6.3 Relevante Elektrodenreaktionen und thermodynamische Daten für den Standard-Zustand bei 25°C der entsprechenden Zellreaktionen mit der Wasserstoff-Elektrode als Gegenelektrode: Ladungszahl z , reversibles Potential U_r^0 , freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 und Reaktionsenthalpie ΔH^0 .

Elektrodenreaktion	Kurzform	z	U_r^0 mV	ΔG^0 kJ mol ⁻¹	ΔH^0 kJ mol ⁻¹
$\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{PbO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	2	249	48	66,7
$\text{PbO} + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \frac{1}{3} \text{Pb}_3\text{O}_4 + 2/3 \text{H}^+ + 2/3 \text{e}^-$	2/3	970	62,4	69,4
$\frac{1}{3} \text{Pb}_3\text{O}_4 + 2/3 \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{PbO}_2 + 4/3 \text{H}^+ + 4/3 \text{e}^-$	4/3	1128	145,1	159,1
$\text{Pb} + 4/3 \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \frac{1}{3} \text{Pb}_3\text{O}_4 + 8/3 \text{H}^+ + 8/3 \text{e}^-$	8/3	429	110,5	136,1
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{PbO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	2	1076	207,6	228,5
$\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	4	662	255,6	295,2
$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	$\longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^-$	2	-359	-69,3	-11,5
$\text{Pb} + \text{HSO}_4^-$	$\longrightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	2	-303	-58,4	-32,7
$\text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	2	1684	324,9	306,7
$\text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	2	1627	314,0	327,0

Die Elektrodenreaktionen, die zwischen Blei und Schwefelsäure unter Beteiligung der in Tab.6.1 angegebenen bleihaltigen Verbindungen stattfinden können, sind der Tab.6.3 zu entnehmen. Dort findet man auch die entsprechenden Reaktionsenthalpien ΔH° und freien Reaktionsenthalpien ΔG° der durch Kombination mit der Wasserstoffelektrode entstehenden Zellreaktionen im Standard-Zustand sowie die zugehörigen reversiblen Standard-Potentiale. Auch diese Werte ergeben sich nach bekannten thermodynamischen Formalismen aus den Daten der Tab.6.1.

6.3 Irreversible Blei-Umsätze an Zellen mit Luft als Füllgas bei Kurzschluß

An einer Zelle

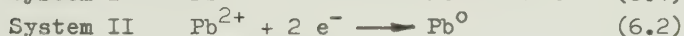


entsprechend dem Schema in Abb.6.1 wurden bei Kurzschluß die Veränderungen an den Oberflächen der beiden Blei-Elektroden untersucht. Hierfür wurde eine einfache Zelle mit einem Feinblei-Blechstreifen hergestellt, der beide Elektrodenfunktionen übernimmt und dadurch den Kurzschluß herbeiführt.

Auf einer Filtriernutsche wurde aus einer grobkörnigen Austauscher-Packung in der R-H Form die flüssige schwefelsaure Phase abgesogen. Das erhaltene Mehrphasensystem mit Luft wurde dann in einem Reagenzglas zu 10 ml ein-molarer Schwefelsäure gegeben. Dadurch kommen in dem Reagenzglas zwei Mehrphasensysteme (System I und System II) übereinander zu liegen. System I besteht aus Austauscherkörnern und luftgefüllten Zwischenräumen, System II aus Austauscherkörnern und der vorgegebenen Flüssigkeit. Dazwischen befindet sich die Übergangszone III, wie aus Abb.6.1 ersichtlich ist.

Eine Lamelle aus Feinblei wird als "Elektrode" bis auf den Boden des mit einem Wattebausch abgedeckten Reagenzglases eingeführt und in diesem Zustand 48 Stunden lang bei Raum-

temperatur belassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird am unteren Teil der Blei-Lamelle, im Kontakt mit dem System II (Austauscher+ H_2SO_4), elektrolytisch abgeschiedenes Blei gefunden (Abb.6.3). Im Kontakt mit dem System I (Austauscher+Luft) treten dicht nebeneinander halbkugelförmige ca. 0,5 mm tiefe Korrosionsspuren auf (Abb.6.2). In der Reaktionszone I wird also metallisches Blei anodisch aufgelöst, und in der Reaktionszone II werden Bleikristalle kathodisch abgeschieden:



Durch die Bleilamelle fließt also bei Kurzschluß ein Elektronenstrom von der Reaktionszone I zur Reaktionszone II, wobei noch zu klären ist, wie die Affinität für den genannten Bleiumsatz zustande kommt.



Abb.6.2 Korrosionsspuren durch elektrolytische Auflösung von Blei auf der Oberfläche der Blei-Lamelle im Bereich der Phasengrenze zum System I.

Wegen der geringen Löslichkeit von Bleisulfat ist zu erwarten, daß in der Reaktionszone I Bleisulfat ausfällt. Dieses Produkt wurde auf der Bleilamelle in dieser Zone auch gefunden und aufgrund seiner Löslichkeit in ammoniakalischer Weinsäurelösung und in konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung identifiziert.



Abb.6.3 Elektrochemisch abgeschiedene Bleikristalle auf der Bleilamelle im Bereich der Phasengrenze zum System II. A Austauscher-Körner.

6.4 Ruhespannung von Zellen mit verschiedenen Füllgasen

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Gase auf die ablaufenden Elektrodenreaktionen wurden Ruhespannungen an einer Zelle wie in Abb.6.1 gemessen, die aus zwei Bleielektroden (Blechstreifen) besteht, von denen die eine an Austauscher+Gas (System I) und die andere an Austauscher+Säure (System II) grenzt. Als Gase wurden nacheinander Luft, Sauerstoff und Stickstoff von je 1 Bar Druck eingeleitet.

Die unter Einwirkung der verschiedenen Gase sich schließlich einstellenden stationären Ruhespannungen sind in Tab.6.4 zusammengestellt. Die Meßergebnisse zeigen, daß Sauerstoff maßgeblich an der potential-einstellenden Reaktion beteiligt ist.

Tab.6.4 Abhängigkeit der Ruhespannung der Zelle in Abb.6.1 von der chemischen Natur des Gases bei 1 Bar und Raumtemperatur.

Gas/System I	Luft	Sauerstoff	Stickstoff
U_0	230 mV	270 mV	4 mV

Wenn Sauerstoff anwesend ist, wird in stromlosem Zustand an der positiven Elektrode Bleiauflösung beobachtet, ohne daß - wie bei Kurzschluß - an der negativen Elektrode Bleikristalle abgeschieden werden.

6.5 Ruhespannung der Zellen mit Luft als Füllgas im Temperaturbereich von 0°C bis 60°C

Die hier verwendete Meßzelle entspricht ebenfalls dem Phasenschema in Abb. 6.1. In einem Reagenzglas wird System I (Austauscher+Luft) so über System II (Austauscher+ H_2SO_4) geschichtet, daß die Grenzzone III etwa auf halber Höhe liegt. Die Elektroden bestehen je aus einem Feinblei-Blechstreifen. Die eine Lamelle reicht in System II hinein bis auf den Boden und ist im Bereich von System I mit einem säurefesten Schlauch isoliert; die andere ragt so weit in System I hinein, daß ihr Abstand vom Oberrand der anderen 60 mm beträgt.

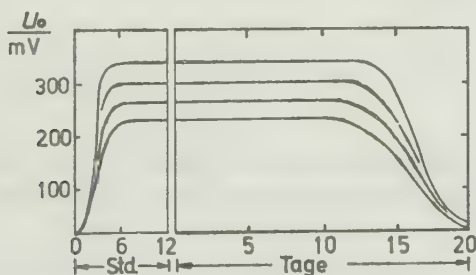


Abb. 6.4 Zeitabhängigkeit der Ruhespannung U_0 der Zelle
 $\bullet \text{ Pb}/(\text{Austauscher}+\text{Luft})/(\text{Austauscher}+\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{Pb} \bullet$
 bei ca. 23°C .

Bei Raumtemperatur mißt man eine zeitabhängige Ruhespannung $U_0(t)$. Sie erreicht innerhalb von einigen Minuten bis drei Stunden einen nahezu konstanten Wert

$$U_{\max} = 550 \pm 5 \text{ mV}$$

(6.3)

Nach etwa zwei Wochen beginnt sie wieder abzufallen, kann dann aber durch leichtes Zusammendrücken der Austauschere-Packung wieder zeitweilig erhöht werden. Abb.6.4 zeigt einige Beispiele für diesen Zeitgang bei Raumtemperatur. Es wurden die Maximalwerte $U_{\max}$ im Bereich 280 mV bis 580 mV gemessen.

Durch Einführen der Meßzelle nach Abb.6.1 in progressiv temperierte Wasserbäder wurde die Abhängigkeit der Maximalwerte $U_{\max}$ von der Temperatur gemessen und in Abb.6.5 dargestellt. $U_{\max}$ nimmt dabei mit steigender Temperatur stetig ab, entsprechend einem mittleren Temperaturkoeffizienten

$$dU_{\max}/dT = - (2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1} \quad (6.4)$$

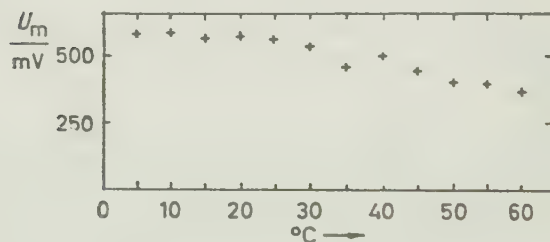


Abb.6.5 Temperaturabhängigkeit von $U_{\max}$ der Zelle
 • Pb/(Austauscher+Luft)/(Austauscher+H₂SO₄)/Pb •.

Nimmt man an, daß die Ruhespannung $U_{\max}$ weitgehend auf Gleichgewicht für zwei verschiedene Redoxreaktionen an den beiden Elektroden zurückzuführen ist, wäre die Temperaturabhängigkeit auf die Verschiebung der Gleichgewichte zurückzuführen. Bezeichnet man die Gleichgewichtspotentiale der beiden Reaktionen mit $E(I)$ am Pluspol mit Pb/(Austauscher+Luft) und mit $E(II)$ am Minuspol mit Pb/(Austauscher+H₂SO₄), so gilt näherungsweise

$$U_{\max} = E(I) - E(II). \quad (6.5)$$

Für die Reaktionsenthalpien $\Delta H(I)$ und $\Delta H(II)$ sowie für die

freien Reaktionsenthalpien $\Delta G(I)$ und $\Delta G(II)$ der zu bestimmenden Reaktionen liefert die Thermodynamik die Gleichungen:

$$\Delta G(I) = - z F E(I) , \quad (6.6)$$

$$\Delta G(II) = - z F E(II) , \quad (6.7)$$

$$\Delta G(I) - \Delta G(II) \approx - z F U_{\max} , \quad (6.8)$$

$$\Delta H(I) - \Delta H(II) \approx - z F (U_{\max} - T dU_{\max}/dT) \quad (6.9)$$

als Zusammenhänge mit den gemessenen Werten. Es wurden deshalb auch die Ruhepotentiale $U_o(I)$ und $U_o(II)$ bei 25°C gemessen:

$$U_o(I) = + 240 \pm 5 \text{ mV}, \quad (6.10)$$

$$U_o(II) = - 299 \pm 3 \text{ mV}. \quad (6.11)$$

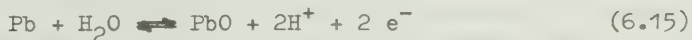
Diese sollten näherungsweise mit den Potentialen $E(I)$ bzw. $E(II)$ übereinstimmen. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich dann für $z = 2$:

$$\Delta G(I) \approx 46 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad (6.12)$$

$$\Delta G(II) \approx - 48 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad (6.13)$$

$$\Delta H(I) - \Delta H(II) \approx 118 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (6.14)$$

Hier soll mit den Zeichen $\approx$ für ungefähre Übereinstimmung dem Umstand Rechnung getragen werden, daß die Voraussetzung, die Ruhespannung sei eine reversible Zellspannung, nur näherungsweise erfüllt ist. Der Vergleich dieser experimentell abgeschätzten freien Reaktionsenthalpien mit den Daten aus Tab.6.3 ergibt für die potentialbestimmende Reaktion am Pluspol als wahrscheinlich [108, 109]

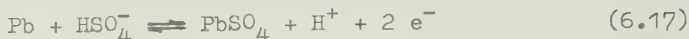


mit der freien Reaktionsenthalpie im Standard-Zustand von

$$\Delta G^0 = 48 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (6.16)$$

Am Minuspol ergibt sich ebenfalls nach Tab.6.3 und nach

[108,109] die Elektrodenreaktion



mit der freien Reaktionsenthalpie im Standard-Zustand von

$$\Delta G^0 = - 58,4 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (6.18)$$

als wahrscheinlich. Für die Reaktionsenthalpie erhält man nach Tab.6.3

$$\Delta H(\text{I}) - \Delta H(\text{II}) = 99,4 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (6.19)$$

Der Vergleich der thermodynamischen Werte mit den aus den Ruhespannungen berechneten Werten, führt zu einer befriedigenden Übereinstimmung. Die verbleibenden Diskrepanzen dürften auf das Vorliegen von "Mischpotentialen" zurückzuführen sein.

In dieser Hinsicht wurde beobachtet, daß die Ausbeute von Bleisulfat an der positiven Elektrode höher ist als der geflossenen Ladung entspricht. Diese Tatsache läßt sich so erklären, daß hier parallel zu der stromliefernden Elektrodenreaktion auch die nicht-stromliefernde Reaktion



stattfindet.

Im Prinzip wären natürlich auch andere Mechanismen der Ruhespannungseinstellung denkbar. Das Vorliegen einer Konzentrationskette kann ausgeschlossen werden, da die beobachteten Ruhespannungen zu groß sind. Dies zeigt auch die folgende Untersuchung:

Die verwendete Meßzelle nach Abb.6.6 besteht aus dem zylinderförmigen, aus PVC gefertigten Gefäß Z. Die Trennwand T aus PVC halbiert den unteren Teil der Zelle. Es entstehen

dadurch zwei halbzyylinderförmige Elektrodenräume B und C, welche über den zylinderförmigen Elektrolytstromschlüssel A miteinander verbunden sind. Auf dem Boden der beiden Elektrodenräume, befinden sich jeweils eine halbkreisförmige Bleielektrode E_1 und E_2 die durch Bleinieten N wasserdicht an dem Gefäßboden fixiert sind. Im anodischen Reaktionsraum B befindet sich eine Packung aus grobem Bleischrot. Im kathodischen Reaktionsraum C befindet sich über einer gleichen Bleischrotpackung gelagert, eine Lage von Bleinitrat-Kristallen. Oberhalb dieser Schicht befindet sich Glaswatte W um die Zirkulation der Lösung zu erschweren. In diesem Zustand wurde destilliertes Wasser vorsichtig in die Zelle eingegossen und die Spannungs-Zeit-Kurve nach Abb.6.7 aufgenommen.

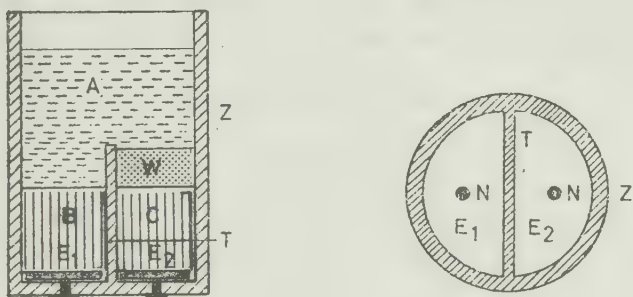


Abb.6.6 Meßzelle zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Ruhespannung einer Bleiionen-Konzentrationskette ohne Austauscher Elektrolyt: Z zylinderförmige Zellwand, A Bleinitratlösung, T Trennwand, W Glaswattepfropfen, E_1 und E_2 halbkreisförmige Elektroden aus Blei, N Kontaktnieten aus Blei, B Zweiphasensystem Blei/ verdünnte Bleinitratlösung, C Dreiphasensystem Blei/(konzentrierte Bleinitratlösung + Bleinitratkristalle).

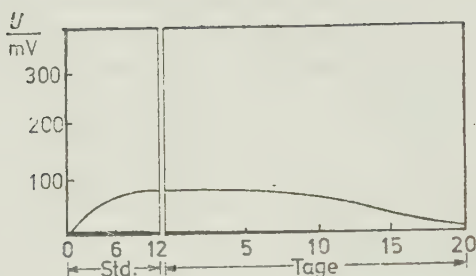


Abb. 6.7 Zeitabhängigkeit der Ruhespannung einer Bleiionen-konzentrationskette ohne Austauscherelektrolyt.

Der Vergleich der im gleichen Maßstab dargestellten Diagramm aus Abb. 6.4 und Abb. 6.7 zeigt daß in einer Konzentrationskette - wie zu erwarten - wesentlich kleinere Ruhespannungen auftreten als in den in Kap. 6 untersuchten Zellen mit Austauscherelektrolyt-Packungen mit luftgefüllten Makroporen.

6.6 Ruhespannung der Zellen mit Luft als Füllgas in Abhängigkeit von der Schwefelsäure-Molarität

Wasserstoffionen sind nach Kap.6.5 maßgeblich an den zu untersuchenden Elektrodenreaktionen beteiligt. Es liegt somit nahe, die Abhängigkeit der Ruhespannung von der Schwefelsäure-Molarität der flüssigen Phase in einem großen Konzentrationsbereich zu untersuchen [56,62]. Abb.6.8 zeigt den Zusammenhang von Molarität und Dissoziationsgrad in wäßrigen Schwefelsäure-Lösungen:

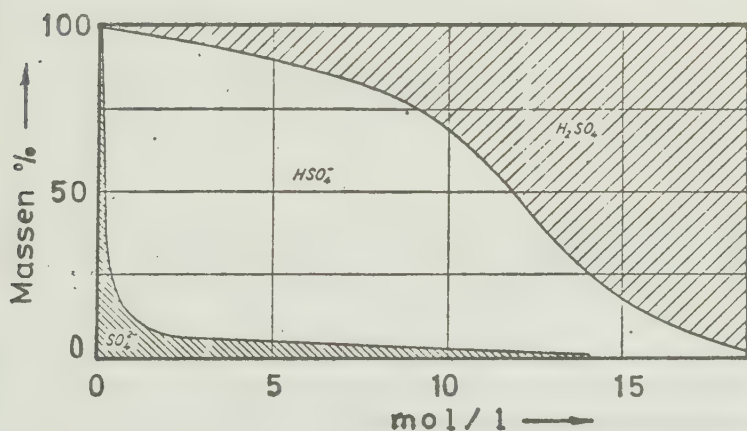


Abb.6.8 Massenanteile von undissoziiertem H_2SO_4 , HSO_4^- und SO_4^{2-} der Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Molarität [62].

Im Sinne dieser Problemstellung wurden mehrere konstruktiv identische Reaktionszellen nach dem Phasenschema aus Abb.6.1 mit Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration angesetzt. Sie entsprechen Molaritätswerten von 0,15 | 0,43 | 0,77 | 1,6 | 3,2 | 4,8 | 7,2 | 11,3 | 16,4 | 18,3 | mol l^{-1} .

Abb.6.9 zeigt die Abhängigkeit der Ruhespannung U_{max} der untersuchten Zellen



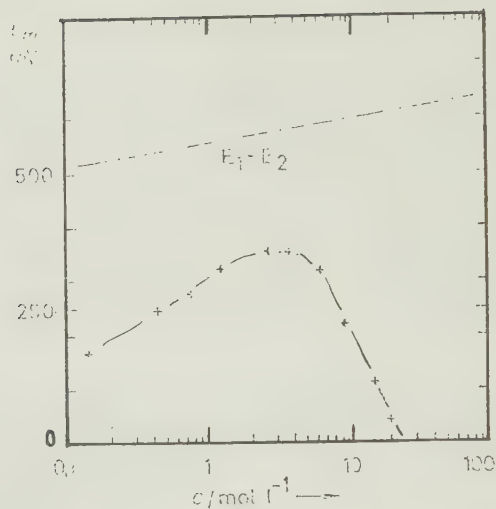
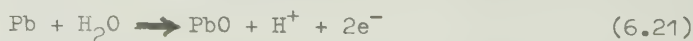


Abb. 6.9 Abhängigkeit der Maximalwerte U_{max} der Ruhespannung von der Schwefelsäure-Konzentration.

von der Molarität der Schwefelsäure-Lösung. Ersichtlich beeinflusst die Schwefelsäure-Konzentration in der flüssigen Phase die Ruhespannungs-Einstellung maßgeblich.

Im Bereich von $0,1$ bis $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ steigt U_{max} angenähert linear mit dem Logarithmus der Schwefelsäure-Molarität etwa 150 mV pro Dekade an, durchläuft bei 4 mol l^{-1} ein Maximum von 360 mV und fällt ab 8 mol l^{-1} mit etwa 200 mV pro Dekade wieder ab.

Nach Kap. 6.5 findet am Pluspol die Elektrodenreaktion



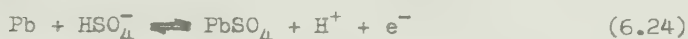
statt. Entsprechend der Nernstschen Gleichung ist das Poten-

tial E_1 dieser Blei/Blei(II)oxid-Elektrode:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{a(H^+)^2}{a(H_2O)} \quad (6.22)$$

$$E_1^0 = + 249 \text{ mV.} \quad (6.23)$$

Am Minuspol findet die Elektrodenreaktion



statt. Das Potential E_2 dieser Blei/Bleisulfat-Elektrode entspricht der Gleichung

$$E_2 = E_2^0 + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{a(H^+)}{a(HSO_4^-)} \quad (6.25)$$

$$E_2^0 = - 303 \text{ mV.} \quad (6.26)$$

Als Ruhespannung $U_{\max}$ der Zelle ergibt sich die Differenz:

$$U_{\max} = E_1 - E_2 = 552 \text{ mV} + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{a(HSO_4^-)a(H^+)}{a(H_2O)} \quad (6.27)$$

Die reversible Zellspannung ($E_1 - E_2$) würde dagegen, wenn man den Einfluß von Aktivitätskoeffizienten unberücksichtigt läßt, pro Dekade nur etwa 30 mV ansteigen, wie auch aus Abb.6.9 ersichtlich ist.

Dieses Verhalten läßt auf Mischpotentialbildung am Pluspol infolge der Passivierungsreaktion von Blei in Schwefelsäure schließen:



Am Minuspol ist nach Kap.6.5 das reversible Potential dieser Reaktion eingestellt.

6.7 Ruhespannung von Zellen beim Auswechseln von Säure und Luft

Informationen über das Zustandekommen der Ruhespannung zwischen Bleielektroden im Kontakt mit System I (Austauscher+Luft) bzw. System II (Austauscher+ H_2SO_4) sollte man auch aus der Art ihrer Änderung erwarten können, wenn Luft und Schwefelsäure so gegeneinander ausgewechselt werden, daß die Körner des Austauschers und die Bleielektroden relativ zum Zellengefäß ortsfest bleiben.

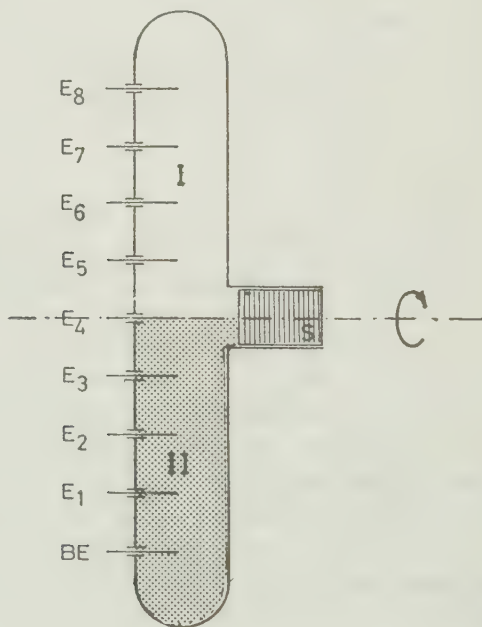


Abb. 6.10 Schematische Darstellung der um eine horizontale Achse drehbaren Meßzelle zum Austausch von Luft und Schwefelsäurelösung: $E_1 \dots E_8$ Feinblei-Elektroden, BE Bezugs-elektrode aus Feinblei, System I (Austauscher/Gas), System II (Austauscher/Säure), S Elektrolyt, füllstutzen und Drehachse der Zelle.

Diesen Austausch kann man durch Stürzen einer geeigneten Zelle mit übereinandergeschichteten Systemen Austauscher+Luft und Austauscher+Säure bewirken. Hierzu wurde die in Abb.6.10 skizzierte Zelle gebaut, die aus einem beidseitig zugeschmolzenen Glasrohr besteht, in das seitlich 9 Feinbleielektroden in gleichmäßigen Abständen hineinragen.

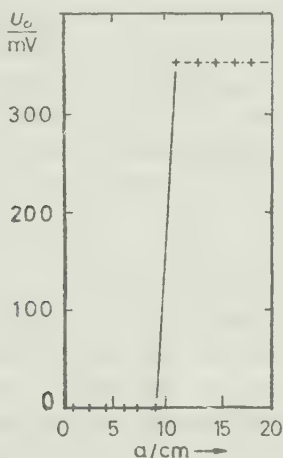


Abb.6.11 Abhängigkeit der Ruhe-Zellspannung einer Zelle nach Abb.6.10 vom Elektrodenabstand a zur Bezugselektrode BE.

In der Mitte der Zelle ist seitlich ein Einfüllstutzen S angebracht, um den die Zelle gedreht werden kann. Die untere Hälfte des Rohres ist stets mit Austauscher+Säure gefüllt; die obere ist mit Austauscher+Luft gefüllt. Mit den Elektroden in jeder Hälfte kann die Potentialverteilung in beiden Räumen geprüft werden. Die Ruhespannung U_0 erhält man zwischen zwei Elektroden in je einer der Hälften.

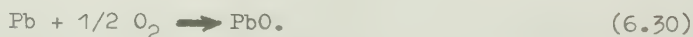
In Abb.6.11 sind Spannungen der Elektroden gegen die jeweils unterste Elektrode vor und etwa 10 bis 100 s nach dem Stürzen der Zelle, als Funktion der Höhe der Elektroden über der un-

tersten dargestellt. Man sieht, daß das Potential in beiden Räumen konstant ist und daß sich nach dem Stürzen in den das Auswechseln von Luft und Säure gebildeten neuen Systemen ein hinsichtlich Potentialeinstellung gleicher Zustand wie in den alten Systemen einstellt.

Für die Einstellung der Ruhespannung ist also das Vorhandensein von Luft beziehungsweise Säure im Kontakt mit den Austauscherkörnern maßgebend und nicht langsame und damit auch nach dem Auswechseln noch länger andauernde Veränderungen an den Körnern. Im Einklang mit der in Kap.3.3 festgestellten hohen Löslichkeit des Austauschers für Bleisulfat wird nach dem Auswechseln von Säure gegen Luft an der einen Elektrode das vorhandene Bleisulfat in den Körnern des Systems Austauscher+Luft rasch aufgelöst:



Dieser Vorgang kann natürlich nur so lange ablaufen wie der Austauscher noch nicht mit Bleisulfat gesättigt ist. Durch den Sauerstoff erfolgt dann Oxydation der Bleioberfläche unter Oxid-Bildung nach der Reaktionsgleichung:



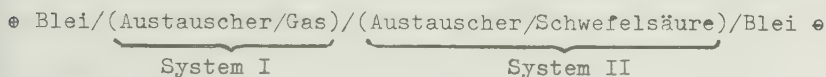
An der anderen Elektrode wird nach dem Auswechseln das vorhandene Oxid rasch zum Sulfat umgesetzt,



ein Vorgang der nach den thermodynamischen Daten in Kap.6.2 freiwillig erfolgt.

6.8 Diskussion der Vorgänge in Zellen mit sauerstoffhaltigem Füllgas

Zusammenfassend sollen hier einige in den vorstehenden Kapiteln experimentell nachgewiesene Eigenschaften von Zellen,



aufgelistet und interpretiert werden:

(1) Als Maximalwert der Ruhespannung $U_{\max}$ wurden Meßwerte im Bereich:

$$280 \text{ mV} < U_{\max} < 550 \text{ mV} \quad (6.32)$$

gefunden, wobei anodisch (am Pluspol) Blei aufgelöst und kathodisch (am Minuspol) Blei abgeschieden wird.

(2) Die Potentiale der untersuchten Elektroden, gegen eine reversible Wasserstoff-Elektrode, betragen:

$$\text{am Pluspol } U_0(\text{I}) \leq + 240 \text{ mV}, \quad (6.33)$$

$$\text{am Minuspol } U_0(\text{II}) \leq - 299 \text{ mV}. \quad (6.34)$$

(3) An der Potentialeinstellung ist der Sauerstoffgehalt des Füllgases aus System I maßgeblich beteiligt.

(4) Elektrodenreaktionen finden so lange statt, bis der Austauscher mit Bleiionen gesättigt ist und Blei in direktem Kontakt zu den Austauscherkörnern aus System I steht.

(5) Durch Temperaturanstieg vermindert sich die Ruhespannung gemäß

$$dU_{\max}/dT \approx - 0,2 \text{ mV K}^{-1}. \quad (6.35)$$

(6) Die Ruhespannung ist von der Schwefelsäure-Konzentration

abhängig. Am Pluspol findet dadurch Mischpotentialbildung statt.

(7) Die Ruhespannung U_0 ist wert- und vorzeichenmäßig durch die Raumlage von System I und von System II bedingt, wobei die Einstellung von $U_{\max}$ innerhalb kurzer Zeiten von etwa 10 bis 100 s erfolgt.

(8) Die aus dem Höchstwert von $U_{\max}$ nach Kap.6.5 und seiner Temperaturabhängigkeit (Kap.6.5) berechnete freie Reaktionsenthalpie der Elektrodenbruttoreaktion beträgt

$$\Delta H \approx - 118 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (6.36)$$

(9) An der positiven Elektrode ist die Ausbeute an Bleisulfat höher als es der geflossenen Ladung entspricht.

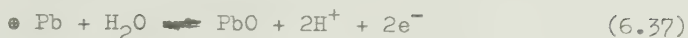
Alle hier angegebenen Meßergebnisse bezüglich der Zeitabhängigkeit der Ruhespannung $U_{\max}$ unter verschiedenen Versuchsbedingungen, lassen sich durch das Modell eines an eine Blei-Blei(II)oxid und eine Blei/Bleisulfat-Elektrode gekoppelten Ionenaustausch-Vorganges "zweiter Art" erklären, wobei dem Austauscher eine Doppelfunktion als Elektrolyt und auch als Austausch-Reaktionspartner zukommt.

Im Sinne der Problemstellung in Kap.1 ist das Vorhandensein dieser Eigenschaften ein Beweis dafür, daß stark saure Kunstharz-Kationenaustauscher-Packungen mit gasgefüllten Poren bemerkenswerte elektrochemische Eigenschaften besitzen. Sie können in elektrochemischer Hinsicht als hochporöse, fest, stabile, quasihomogene und gut leitende Festsäuren interpretiert und angewendet werden.

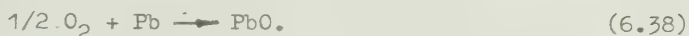
Die Ruhespannung einer Zelle nach Abb.6.1 kommt als Differenz der Ruhepotentiale der beiden Elektroden folgendermaßen zustande:

An der positiven Elektrode - dem System $\text{Pb}/(\text{Austauscher}+\text{O}_2)$

findet die Elektrodenreaktion



statt. Das an dieser Reaktion beteiligte Blei(II)oxid wird irreversibel durch Oxydation des Bleis mit dem Sauerstoff des Füllgases gebildet nach



Infolge der in Kap.3.3 angeführten großen Löslichkeit von Bleisulfat im Austauscher werden die Kontaktstellen Blei/Austauscher+Luft stetig von isolierendem Bleisulfat gereinigt, so daß sich die Elektrodenreaktion auf die Potential-einstellung wesentlich auswirken kann.

An der negativen Elektrode - dem System Pb/ Austauscher+ Schwefelsäure - stellt sich im wesentlichen das Gleichgewichts-Potential der Blei/Bleisulfat-Elektrode ein:

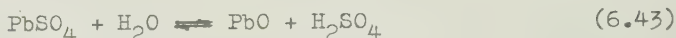
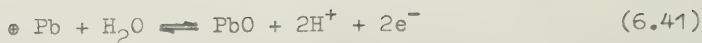


Bleisulfat bildet sich dort irreversibel, entsprechend der bekannten Passivierungsreaktion von Blei:



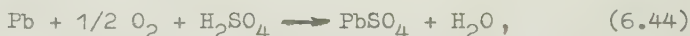
Wenn der Austauscher weitgehend mit Bleiionen gesättigt ist, findet an der positiven Elektrode keine Auflösung des Bleisulfates mehr statt. Dadurch wird dann an den Kontaktstellen auch der Sauerstoffantransport erschwert. Die Ruhespannung der Zelle fällt in ungefähr 20 Tagen nahezu auf Null ab.

Aus der Summe der anodischen und der kathodischen Elektrodenreaktionen ergibt sich die Zellreaktion:



Durch sie wird die obere Grenze von U_{max} bestimmt.

Die Ausbeute an Bleisulfat ist an der positiven Elektrode höher als es der geflossenen Ladung entspricht, weil parallel zur stromliefernden Elektrodenreaktion dort auch die nichtstromliefernde Reaktion



stattfindet.

Zum Unterschied vom Bleiakкумулятор, wo gemäß



Blei(II)sulfat in metallisches Blei und Blei(IV)oxid mit den Oxydationsstufen 0 und 4 disproportioniert, wird hier Blei(II)sulfat in Blei(II)oxid umgewandelt ohne Änderung der Oxydationsstufe.

7 Festsäure-Austauscherpackungen als Katalysatorträger

austauscherpackungen in der Form R-H mit gasgefüllten Poren können aufgrund ihrer morphologischen und elektrochemischen Eigenschaften als Elektrokatalysator-Träger in Frage kommen. Am Beispiel einer Platin/Wasserstoff-Elektrode mit der Packung eines Festsäure-Austauschers als Elektrolyt - kurz "Festsäure-Elektrolyt" genannt - soll diese Eigenschaft hier untersucht werden.

Als Festsäure-Elektrolyt wurde wieder der Kunstharz-Kationenaustauscher "Ionenaustauscher I" (vgl. Kap. 2.1) und als Elektrokatalysator pulverförmiger Hydrierkatalysator von Palladium auf Aktivkohle - im weiteren als "Pd/C" bezeichnet - verwendet (vgl. Kap. 2.3). Es werden Versuche geschildert, die es ermöglichen, Platin/Wasserstoff-Elektroden mit Festsäure-Elektrolyt und mit Hydrierkatalysator und übliche Platin/Wasserstoff-Elektroden mit flüssiger Elektrolytlösung miteinander zu vergleichen. Um die Interpretation der Meßergebnisse zu unterstützen, wird eine Übersicht über die bekannten Mechanismen an Metall/Wasserstoff-Elektroden vorausgeschickt.

7.1 Übersicht über die Teilschritte der Mechanismen an Metall/Wasserstoff-Elektroden

Aus der Erforschung von Metall/Wasserstoff-Elektroden - den meistuntersuchten Elektroden überhaupt - haben sich weitgehend die aktuellen Vorstellungen über Elektrodenkinetik entwickelt. Motiviert wurden die Autoren einerseits durch wissenschaftliches Interesse und andererseits durch die Perspektive, gasförmigen Wasserstoff, als ein vermutlicher Energieträger der Zukunft, der "kalten Verbrennung" zugänglich zu machen; ein Konzept, das erneut an Aktualität gewonnen hat. Man erwartet, mit Metall/Wasserstoff-Elektroden hohe energetische Wirkungsgrade erreichen zu können.

An einer Metall/Wasserstoff-Elektrode wird bei kathodischem Strom gasförmiger Wasserstoff nach der Bruttoreaktion



(7.1)

erzeugt und bei anodischem Strom umgekehrt verbraucht. Die Tatsache, daß die H^+ -Ionen in wässriger Lösung solvatisiert sind, so daß Wassermoleküle der Hydrathülle an der Reaktion teilnehmen, bleibt in dieser einfachen Formulierung unberücksichtigt.

Ausgewählte Beispiele elektrochemischer Eigenschaften von Metall/Wasserstoff-Elektroden sind aus Tab. 7.1 ersichtlich. Sie werden in überwiegendem Maße durch die Atomstruktur - durch die geringe Anzahl freier d-Orbitale des Elektrodenmetalles - und damit auch durch Legierungszusätze bestimmt. Kinetik der Elektrodenreaktion an Metall/Wasserstoff-Elektroden, d.h. die Potential- und Zeitabhängigkeit ihrer Geschwindigkeit, wird außerdem bestimmt durch:

die Oberflächenstruktur der Elektrode,
an den Ladungsdurchtritt gekoppelte chemische Reaktionen
Adsorptions- und Desorptionsvorgänge,
Transportvorgänge im Elektrolyten,
Fremdelektrolyt und andere Zusätze zur Elektrolytlösung

Die Reproduzierbarkeit elektrochemischer Meßergebnisse an Metall/Wasserstoff-Elektroden läßt sich qualitativ durch die folgende Reihe, mit dem Maximum in der Mitte, darstellen:

Be, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Hg, Ga
.....
schlecht sehr gut schlecht

Hauptgrund für mangelhafte Reproduzierbarkeit dürfte die Ausbildung von Mischpotentialen durch Korrosion sein.

Die Platin/Wasserstoff-Elektrode liefert im Vergleich zu allen anderen bekannten Metall/Wasserstoff-Elektroden die beste Reproduzierbarkeit der Potentialeinstellung. Aus diesem Grunde wurde sie in der elektrochemischen Meßtechnik als "Normal-Elektrode" eingeführt und als Bezugselektrode verwendet.

Gruppe	IIa	IVb	Vb	VIIb	VIIIb	IB	IIb	IIIa	IVa												
Metall	4 Be	22 Ti	23 V	41 Nb	73 Ta	24 Cr	42 Mo	74 W	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	47 Ag	79 Au	48 Cd	80 Hg	31 Ga	82 Pb		
d-Elektronen		3d ²	3d ³	4d ⁴	5d ³	3d ⁵	4d ⁵	5d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	4d ⁹	5d ⁷	5d ⁹	4d ¹⁰	5d ¹⁰	3d ¹⁰	5d ¹⁰		
Anzahl freier d-Orbitale		8	7	6	7	5	5	6	5	4	3	2	1	2	1	0	0	0	0		
-lg(J ₀ /mA cm ⁻²)		8,3	10	7	7	6	6,2	11	6,2	5,5	5,4	3	3,5	2,8	6,6	7,8	6	11	12,3	8,5	12
- η/ mV bei 1 mA cm ⁻²	600		170			380	160	100	370	290	50	120	480	570	100	940	1080	850	1200		
b / mV						80	60		120	100		29	100	70	80		120				
Θ bei ε _{rev}									≈ 1 > 1 ≈ 1 0,9 0,8 0,25 0,06												
Mechanismus	VH	VH	VH	VH	VH	VH	VH	VH	VH	VH	VT	VT	VT	VH	VH	VH	VH	VH	VH		
geschwindigkeitsbestimmend	D	D	D	D	D	D	D	D	D,R	D,R	R	R	R	D,R	D,R	D	D	D	D		
ΔH _{ad} / kJ mol ⁻¹	242		285	250	273	285			252	250	248	262	244	240	247	225	221	239	231		
katalytische Wirkung bei Hydrierung				+	++	++	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	++	++		

Die wichtigsten reaktionsteilschritte an Metall/Wasserstoff-Elektroden sind:

Volmer-Reaktion (V) $H^+ + e^- \rightleftharpoons H_{ad}$ Durchtrittsreaktion (7.2)

Horiuti-Reaktion (H) $H_{ad} + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2$ Durchtrittsreaktion (7.3)

Tafel-Reaktion (T) $H_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons H_2$ Phasengrenzreaktion (7.4)

Ad- und Desorption von H_2 Phasengrenzreaktion

Durch Überlagerung der genannten Reaktionsteilschritte ergeben sich die als Grenzfälle bekannten Reaktionsmechanismen

Volmer-Tafel (VT)

als typischer Mechanismus an "aktiven" Metall/Wasserstoff-Elektroden, wie z.B. an Ni, Pd, Ir, Pt.

Volmer-Horiuti (VH)

als typischer Mechanismus an "inaktiven" Metall/Wasserstoff-Elektroden, wie z.B. an Be, Ti, V...In, Tl, Sn, Pb.

Beide sind theoretisch und experimentell untersucht worden.

Hinsichtlich der Wasserstoff-Reaktion "aktive" Elektroden (an Ni, Pd, Ir, Pt) sind solche, an denen der Ladungsdurchtritt wenig gehemmt ist und daher der An- und Abtransport der Reaktionsteilnehmer (H_2, H^+, OH^-) geschwindigkeitsbestimmend wirkt.

An "inaktiven" Metall/Wasserstoff-Elektroden (an Be, Ti, V...In, Tl, Sn, Pb) ist stets eine Durchtrittsreaktion gehemmt und deshalb geschwindigkeitsbestimmend.

Außer den genannten können noch folgende Vorgänge eine Rolle spielen:

H_2 -Diffusion Transportvorgang

H^+ - bzw. OH^- -Transport Transportvorgang

H_2 -Gasblasenbildung

Phasenumwandlung

 H_2O -Dissoziation

Homogenreaktion

Ad- und Desorption von
Fremdionen und Molekülen

Phasengrenzreaktion

Überspitzt formuliert gibt es keine "Wasserstoff-Elektrode im engeren Sinne" sondern es gibt nur Metall/Wasserstoff-Elektroden an vorgegebenen Elektrodenmetallen mit gemeinsamen, aber auch individuell unterschiedlichen Merkmalen. In diesem Sinne können die folgenden Ausführungen, die zum größten Teil auf einer theoretischen Grundlage stehen, zur Charakterisierung einer realen Metall/Wasserstoff-Elektrode verwendet werden.

7.2 Volmer-Tafel-Mechanismus

Die Elektrodenreaktion gemäß dem Volmer-Tafel-Mechanismus ist vorwiegend an "aktiven" Metall/Wasserstoff-Elektroden anzutreffen. Von den Teilschritten



ist die Volmer-Reaktion (V) weitgehend ungehemmt, die Tafel-Reaktion (T) dagegen gehemmt. Wenn sämtliche Transportvorgänge hinreichend wenig gehemmt sind, nimmt die Überspannung η bei der kathodischen Wasserstoff-Abscheidung nach dem Volmer-Tafel-Mechanismus mit dem Strom I nach der Tafel-Gleichung:

$$\eta = a + b \lg |I| \quad (7.6)$$

zu. Sie gilt bei Abwesenheit von Diffusionshemmungen im Stromdichtebereich von 10^{-9} bis $10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$. Experimentell ermittelte Werte für den "Tafel-Faktor b " liegen in den meisten Fällen im Bereich:

$$100 \text{ mV} < b < 140 \text{ mV}.$$

Gelegentlich treten jedoch auch niedrigere oder höhere Werte auf.

Nach der von Tafel (1905) entwickelten Vorstellung ist der geschwindigkeitsbegrenzende Teilvorgang allein die Bildung der Wasserstoffmoleküle aus adsorbierten Wasserstoffatomen. Dies bedeutet, daß die Überspannung nur auf die Stauung von adsorbierten Wasserstoffatomen an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist. Die Abhängigkeit der Überspannung von der Art des Elektrodenmetalles kann aus diesem Grunde auf dessen unterschiedliche katalytische Wirksamkeit für die Tafel-Reaktion zurückgeführt werden. Tatsächlich sind Metalle mit niedriger Überspannung gute Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen, Metalle mit hoher Überspannung dagegen schlecht (Tab. 7.1).

Bei niedrigen Werten des Bedeckungsgrades θ der Elektrodenoberfläche mit ad-Atomen ist die Geschwindigkeit der Tafel-Reaktion unter Vernachlässigung der Rückreaktion proportional zu θ^2 . Demzufolge gilt

$$I = - F \cdot k_T \cdot \theta^2 \quad (7.7)$$

Da die Tafel-Reaktion ein chemischer Reaktionsteilschritt ist, führt ihre Hemmung zu einer Reaktions-Überspannung, die sich bei konstanten Aktivitätskoeffizienten zu:

$$\eta = - RT/F \cdot \ln(\theta / \theta_0) \quad (7.8)$$

ergibt, wobei θ_0 , entsprechend der potentialabhängigen Adsorptionsisothermen, dem Gleichgewichts-Bedeckungsgrad der Elektrode mit H_{ad} entspricht. Einsetzen von Gl. (7.7) in Gl. (7.8) führt zu der Tafel-Gleichung:

$$\eta = a - 2,303RT/2F \lg |I| \quad (7.9)$$

Bei anodischen Überspannungen und bei kleinen kathodischen Überspannungen ist auch die von der H_2 -Konzentration c an der Grenzfläche abhängige Rückreaktion $H_2 \longrightarrow 2H_{ad}$ zu

berücksichtigen, so daß bei kleinen Bedeckungsgraden gilt

$$I = F (- k_T \theta^2 + k_T c) \quad (7.10)$$

Damit folgt bei konstantem c für die allgemeine Strom/Überspannungs-Beziehung bei Heterogenreaktionen:

$$|\eta| = RT / 2F \ln (1 - I / I_R) \quad (7.11)$$

I_R stellt den anodischen Reaktionsgrenzstrom dar, der sich bei $\theta > 0$ ausbilden würde, entsprechend der Dissoziationsgeschwindigkeit des molekularen Wasserstoffs in die ad-Atome. Für große kathodische Stromdichten ($-I \gg I_R$) geht Gl. (7.11) in die Tafel-Gleichung Gl. (7.6) über, wobei

$$a = RT / 2F \ln I_R$$

ist.

In dem Ansatz Gl. (7.10) für die Stromdichte I wird nicht berücksichtigt, daß jedes in der Reaktion $H_2 \longrightarrow 2H_{ad}$ entstehende Wasserstoffatom bei seiner Adsorption einen freien Platz auf der Elektrodenoberfläche benötigt. Die Geschwindigkeit der Aufspaltung der Wasserstoff-Moleküle ist daher unter der Voraussetzung einer homogenen Elektrodenoberfläche und einer einatomaren Adsorptionsschicht auch noch proportional zu $(1 - \theta^2)$, dem Quadrate des Anteils der unbesetzten Adsorptionsplätze. Daher muß Gl. (7.10) bei höheren Bedeckungsgraden nach

$$I = F [- k_T \theta^2 + k_T (1 - \theta)^2 c] \quad (7.12)$$

erweitert werden.

Führt man in Gl. (7.12) den Austauschstrom der Tafel-Reaktion

$$I_{0,T} = F \cdot k_T \cdot c^2 = F k_T (1 - \theta)^2 c \quad (7.13)$$

ein, so erhält man:

$$I = I_{0,T} [(1 - \theta)^2 / (1 - \theta_0)^2 - \theta^2 / \theta_0^2] \quad (7.14)$$

Hieraus folgt für $\theta \rightarrow 0$ der anodische Grenzstrom

$$I = I_{0,r} / (1 - \theta_0)^2 \quad (7.15)$$

Gl. (7.14) liefert für $\theta \rightarrow 1$ auch eine kathodische Grenzstromdichte

$$I'_R = - I_{0,r} / \theta_0^2, \quad (7.16)$$

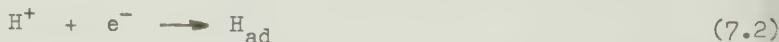
die der maximalen Stromdichte bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche mit H_{ad} entspricht. Diese kathodische Grenzstromdichte kann allerdings infolge von Überhitzung der Elektroden ($T > 100^\circ\text{C}$) bei großen Stromdichten, nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Für den Tafel-Faktor in Gl. (7.6) folgt aus Gl. (7.9) der Wert

$$b = 2,303 RT / 2F = 29 \text{ mV bei } 25^\circ\text{C}.$$

Dieser wird auch experimentell vielfach bei sehr niedriger Überspannung an aktiven Metall/Wasserstoff-Elektroden gefunden. Bei starken kathodischen Überspannungen wächst jedoch b oft auf einen etwa viermal größeren Wert von ca. 120 mV an. Dies ist darauf zurückzuführen, daß nicht nur die Tafel-Reaktion (T) sondern auch die Volmer-Reaktion (V) als mitgeschwindigkeitsbestimmend zu betrachten ist.

Da es sich bei der Volmer-Reaktion (V)



um eine Durchtrittsreaktion handelt, erhält man für die Strom/Potential-Kurve unter Berücksichtigung der allgemeinen Beziehung nach Butler-Volmer bei kleinen Bedeckungsgraden

$$I_V = -\vec{k}_V F c_{H^+} \exp[-(1-\alpha_V) F \eta_D / RT] + \overleftarrow{k}_V F c_{H_{ad}} \exp(\alpha_V F \eta_D / RT). \quad (7.17)$$

α_V ist der Durchtrittsfaktor der Volmer-Reaktion, der in vielen Fällen annähernd den Wert 0,5 hat. Nach Einführung des Austauschstroms $I_{0,V}$ der Volmer-Reaktion

$$I_{0,V} = F k_V c_{H^+,gl} = F k_V a_{gl} \quad (7.18)$$

kann Gl. (7.17), wenn $c_{H^+} = c_{H^+,gl}$, auch in der Form

$$I_V = I_{0,V} \left\{ (a/a_0) \exp(\alpha_V F \eta_D / RT) - \exp[-(1-\alpha_V) F \eta_D / RT] \right\} \quad (7.19)$$

dargestellt werden. Hieraus ergibt sich für hohe kathodische Überspannungen wieder die Tafel-Gleichung:

$$\begin{aligned} \eta &= a - b \log |I| \text{ mit} \\ b &= 2,03 RT / (1-\alpha_V) F \end{aligned} \quad (7.20)$$

Für $\alpha_V = 0,5$ liefert Gl. (7.20) den oben erwähnten und experimentell vielfach bestätigten Wert:

$$b = 117 \text{ mV bei } 25^\circ\text{C.}$$

Bei gleichzeitiger Hemmung der Volmer- und der Tafel-Reaktion setzt sich die Gesamtüberspannung nach:

$$\eta = \eta_D + \eta_R \quad (7.21)$$

additiv aus einem Durchtritts- und einem Reaktionsanteil zusammen. Eine explizite Darstellung von η als Funktion von I ist nur für $\alpha = 0,5$ möglich. Für sehr kleine Bedeckungsgrade gilt dann:

$$\eta = - RT/2F \ln(1 - I/I_R) + RT/0,5F \operatorname{arc} \sinh \frac{I}{2I_{0,V}(1-I/I_R)^{1/4}} \quad (7.22)$$

Hierbei entspricht der erste Summand dem Anteil der Reaktions-Überspannung η_R und der zweite dem Anteil der Durchtrittsüberspannung η_D . Für große kathodische Überspannungen geht Gl. (7.22) in die Tafel-Gleichung Gl. (7.6) mit $\alpha_V = 0,5$ über, während für große anodische Überspannungen der Strom I_R dem anodischen Reaktionsgrenzstrom zustrebt. Dies geht auch aus

den von verschiedenen Autoren stammenden, in den Abb.(7.1) bis (7.3) graphisch dargestellten Beziehungen hervor [127, 128].

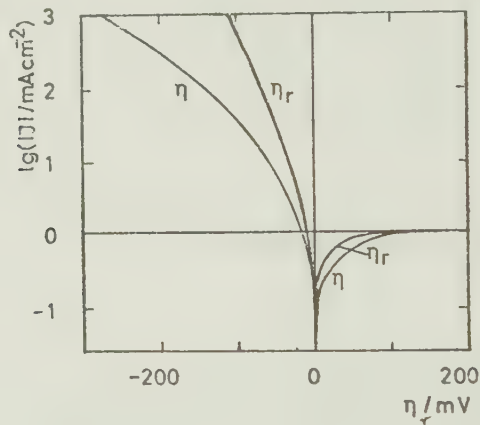


Abb. 7.1 Beispiel einer berechneten Stromdichte/Überspannungs-Beziehung für den Volmer-Tafel-Mechanismus im Fall $J_r/J_0 = 2,92$, $\theta_0 = 0,0775$, $\alpha = 0,56$, bei 20°C und $0,6$ b H_2 -Druck, bei Volmer-Gleichgewicht und gehemmter Adsorption [127].

Reaktionsüberspannung	η_r
Durchtrittsüberspannung	η_D
Gesamtüberspannung	$\eta = \eta_D + \eta_r$

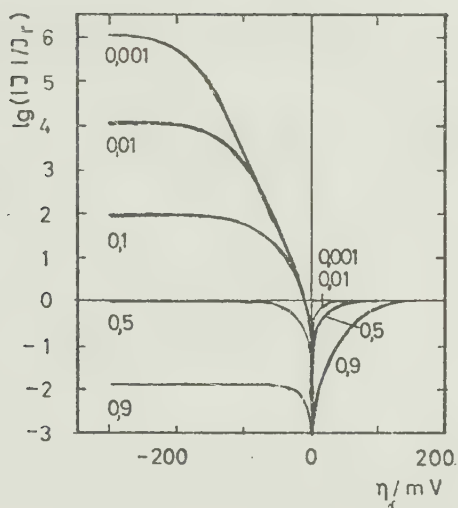


Abb. 7.2 Berechnete Stromdichte/Überspannungs-Beziehung für den Volmer-Tafel-Mechanismus bei verschiedenen Gleichgewichts-Bedeckungsgraden θ_0 (0,001, 0,01, 0,1, 0,5, 0,9), wenn nur die Tafel-Reaktion gehemmt ist [140]. Angenommene Austausch-Stromdichte der Volmer-Reaktion $J_{0,V} \rightarrow \infty$, Tafel-Faktor $b = 29,6 \text{ mV}$, Reaktionsüberspannung η_r , Stromdichte J , anodische Reaktions-Grenzstromdichte J_r , Temperatur 25°C .

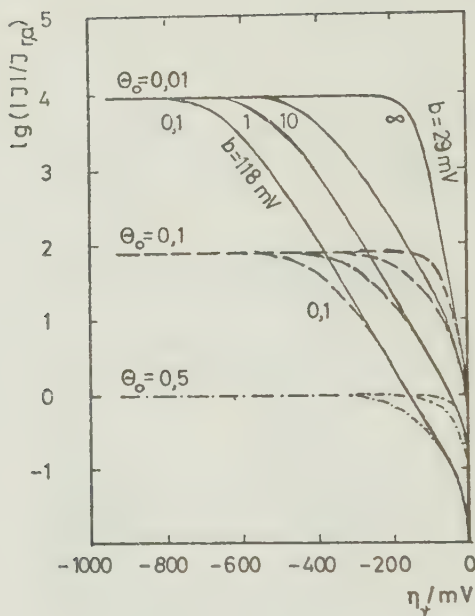
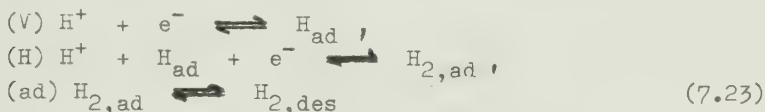


Abb. 7.3 Berechnete Stromdichte/Überspannungs-Beziehung bei verschiedenen Gleichgewichts-Bedeckungsgraden Θ_o mit H_{ad} und Verhältnissen J_o/J_r von Austausch- und Reaktionsgrenzstrom, bei $\alpha = 0,5$ [140].

$\Theta_o = 0,01$ (—), $0,1$ (- -), $0,5$ (-.-),
 $J_o/J_r = 0,1, 1, 10$.

7.3 Volmer-Horiuti-Mechanismus

Die Elektrodenreaktion gemäß dem Volmer-Horiuti-Mechanismus ist vorwiegend an "inaktiven" Metall/Wasserstoff-Elektroden anzutreffen. Von den Teilschritten



ist die Volmer-Reaktion (V) weitgehend gehemmt, die Horiuti-Reaktion (H) und die Wasserstoff-Desorption dagegen sind weitgehend ungehemmt. Volmer- und Horiuti-Reaktion sind Durchtrittsreaktionen. Die der Horiuti-Reaktion entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der äquivalente Strom entspricht der Butler-Volmer-Beziehung:

$$I_{\text{H}} = -k \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \exp[-(1-\alpha_{\text{H}})F\eta_{\text{D}}/RT] + k(1-\theta)c_{\text{H}_2} \cdot \exp(\alpha_{\text{H}}F\eta_{\text{D}}/RT) \tag{7.24}$$

Bei Verwendung des Austauschstroms $I_{0,\text{H}}$ im Gleichgewicht der Horiuti-Reaktion ergibt sich:

$$I_{\text{H}} = I_{0,\text{H}} \left\{ \left[\frac{(1-\theta)}{(1-\theta_0)} \right] \cdot \exp(\alpha_{\text{H}}F\eta_{\text{D}}/RT) + \left(\theta / \theta_0 \right) \exp[-(1-\alpha_{\text{H}})F\eta_{\text{D}} / RT] \right\} \tag{7.25}$$

Der Durchtrittsfaktor α_{H} kann von dem Wert α_{V} der Volmer-Reaktion verschieden sein. Da die an der Horiuti-Reaktion beteiligten ad-Atome durch eine Volmer-Reaktion erzeugt bzw. verbraucht werden, laufen beim Volmer-Horiuti-Mechanismus zwei Durchtrittsreaktionen nacheinander ab. Im stationären Zustand müssen diese Reaktionen die gleiche Geschwindigkeit haben. Bezeichnet man den Gesamtstrom mit I , so gilt:

$$I_{\text{V}} = I_{\text{H}} = 1/2 I \tag{7.26}$$

Für sehr kleine Bedeckungsgrade ($\theta \ll 1$) ergibt sich aus Gl. (7.17) und Gl. (7.25) die Beziehung:

$$I = 2I_{O,V} \exp[-(1-\alpha_V)F\eta_D/RT] \frac{1 - \exp(2F\eta_D/RT)}{1 + (I_{O,V}/I_{O,H}) \exp[(1-\alpha_H + \alpha_V)F\eta_D/RT]} \quad (7.27)$$

Bei großen anodischen Überspannungen ($\eta_D \gg RT/F$) erhält man daraus:

$$I = 2I_{O,H} \exp(\alpha_H F \eta_D / RT) \quad (7.28)$$

Dies bedeutet, daß im Unterschied zum Volmer-Tafel-Mechanismus hier kein anodischer Grenzstrom auftritt.

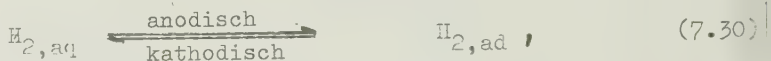
Für große kathodische Überspannungen geht Gl. (7.27) in die Beziehung:

$$I = -2I_{O,V} \exp[-(1-\alpha_V)F\eta_D / RT] \quad (7.29)$$

über. Die Extrapolation von I auf $\eta_D = 0$ liefert hier nicht $I_{O,V}$ sondern $2I_{O,V}$, wie aus Abb. 7.8 festgestellt werden kann.

7.4 Adsorption/Desorption von Wasserstoff

Adsorption bzw. Desorption von molekularem Wasserstoff ,



ist ein notwendiger Teilschritt der kathodischen bzw. anodischen Bruttoreaktion. Wie aus Tab. 7.1 und aus Abb. 7.5 ersichtlich, ergeben sich an verschiedenen Metallen unterschiedliche Werte der Adsorptionsenthalpien.

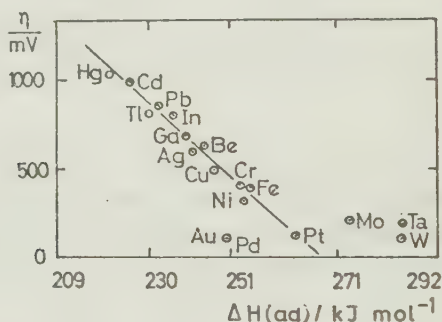


Abb. 7.5 Zusammenhang zwischen der molaren Adsorptionswärme von Wasserstoff an verschiedenen Metallen bei der zu $J = -1 \text{ mA cm}^{-2}$ gehörenden kathodischen Überspannung.

Sie liegen an "aktiven" Elektroden im Bereich

$$250 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta H(\text{ad}) < 260 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad (7.31)$$

an "inaktiven" Elektroden jenseits dieses Bereichs:

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{ad}) &< 250 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H(\text{ad}) &> 260 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned} \quad (7.32)$$

Das Adsorptionsgleichgewicht von Wasserstoff an dem Elektrodenmetall läßt sich näherungsweise durch eine Langmuir-Isotherme im Bereich von $\theta = 0,2$ bis $\theta = 0,8$ beschreiben:

$$\theta_0 / (1 - \theta_0) = \exp [- \Delta G(\text{ad})/RT]c. \quad (7.33)$$

Experimentelle Werte des stationären Bedeckungsgrades mit ad-Atomen an glatten Platin/Wasserstoff-Elektroden können z.B. der Abb. 7.6 entnommen werden. Diese stationären Werte weichen deutlich von den Gleichgewichtswerten bei Zugrundelegung der Langmuir-Isothermen ab.

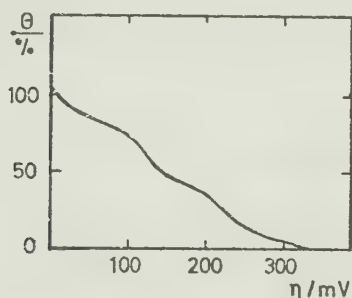


Abb. 7.6 Bedeckungsgrad θ von glatten Platin/Wasserstoff-Elektroden mit H_{ad} in Abhängigkeit von der stationären Überspannung bei H_2 - und N_2 -Bespülung.

Auch bei Adsorptions/Desorptions-Hemmung ergibt sich eine Tafel-Gleichung:

$$\eta = a + b \lg I. \quad (7.34)$$

Die Steigungen betragen bei 25°C

$$b < 29 \text{ mV}. \quad (7.35)$$

Im kathodischen Bereich führt die Wasserstoff-Desorption praktisch nicht zu einem Heterogenreaktions-Grenzstrom, obwohl theoretisch hierzu die Möglichkeit bestehen würde. Dies ist darauf zurückzuführen, daß infolge von Erhitzung der Elektroden bei großen Stromstärken - wie schon erwähnt - maximale Bedeckungsgrade nahe 1 nicht erreichbar sind.

Im anodischen Bereich dagegen führt die Wasserstoff-Adsorption zu einem Grenzstrom, weil hier die Elektrodenreaktion an von ad-Atomen fast völlig freien Elektrodenoberflächen stattfindet. Adsorption und Desorption von Wasserstoff sind nicht rührabhängig.

Der Zusammenhang zwischen der elektrochemischen "Aktivität" von Metall/Wasserstoff-Elektroden und der katalytischen Wirkung von Metallen bei Hydrierungsreaktionen ist auch aus Tab. 7.1 ersichtlich [1].

7.5 Wasserstoff-Diffusion

Diffusion von Wasserstoff an Metall/Wasserstoff-Elektroden findet zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Inneren der Elektrolytlösung oder im Falle poröser Elektroden an der Dreiphasengrenze

Festelektrode/Elektrolytlösung/gasförmiger Wasserstoff

statt.

Eine Wasserstoff-Diffusionsüberspannung η_D tritt dann auf, wenn anodisch der Herantransport bzw. kathodisch der Abtransport von H_2 gehemmt ist. Stehen dabei die Volmer-Reaktion, die Horiuti-Reaktion und die Tafel-Reaktion im Gleichgewicht so liegt reine Diffusionsüberspannung vor. Unter diesen Bedingungen entspricht das Gleichgewichtspotential e'_0 an der stromdurchflossenen Elektrode der Nernstschen Gleichung, in die allerdings die Konzentration im Elektrolyten, unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche einzusetzen ist.

Die Wasserstoff-Diffusionsüberspannung ist gleich der Differenz

$$\eta_d = e'_0 - e_0$$

von e'_0 und dem Gleichgewichtspotential e_0 im stromlosen Zustand.

Diffusions-Grenzstromdichten erreichen im kathodischen Bereich bis zu 2 mA cm^{-2} , bei Steigungen von

$$d\eta / d \lg I = b < 29 \text{ mV bei } 25^\circ\text{C}. \quad (7.38)$$

Diffusionsströme sind allgemein stark rührabhängig, wie z.B. aus Abb. 7.11 ersichtlich ist.

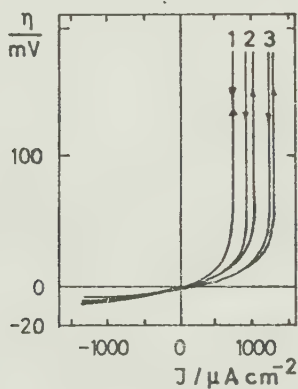


Abb. 7.7 Stromdichte/Überspannungs-Kurven an glatten Rh-Elektroden in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

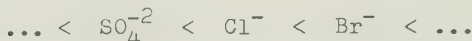
Kurven 1, 2, 3 bei zunehmender Intensität der Wasserstoff-Bespülung [132].

▲ Meßwerte bei steigendem Potential

▼ Meßwerte bei fallendem Potential

7.6 Adsorption von Fremdionen und Fremdmolekülen

Strom/Potential-Kurven an aktiven Metall/Wasserstoff-Elektroden werden durch Adsorption von Fremd-Anionen oder von Fremdkationen bemerkenswert beeinflusst. Durch Anionen-Adsorption wird z.B. die Adsorptionseenthalpie $\Delta H(H_{ad})$ in der Reihenfolge



zunehmend vermindert [73-76]. Adsorption von Fremdmolekülen führt in Ausnahmefällen [53] zur Katalyse der Elektrodenreaktion. Meist jedoch, z.B. durch Cl^- , Br^- , J^- , NH_4^+ , kommt es zu einer "Vergiftung" der Elektrode.

7.7 Untersuchungsmethoden

Die wichtigsten Untersuchungsverfahren, die zur Bestimmung des Mechanismus an realen Metall/Wasserstoff-Elektroden angewendet werden können, sind [142, 143]:

- (1) Prüfung der Tafel-Beziehung mit Interpretation der numerischen Werte der kathodischen und anodischen "Tafel-Faktoren". Dabei gilt kathodisch:

Volmer-Reaktion bei niedriger
Überspannung

$$b_V \approx 29 \text{ mV}$$

Volmer-Reaktion bei höherer
Überspannung

$$b_V \approx 118 \text{ mV}$$

Horiuti-Reaktion

$$b_H \approx 40 \text{ mV}$$

Tafel-Reaktion

$$b_T \approx 29 \text{ mV}$$

H_2 -Diffusion

$$b_D \approx 29 \text{ mV}$$

(7.38)

Aus der Neigung der kathodischen und anodischen Tafel-

Geraden resultiert der Durchtrittsfaktor α . Über den auf $\eta = 0$ mV extrapolierten Wert der bei hinreichend hohen Strömen I gemessenen Werte von $\lg |I|$ kann man die Austauschstromdichten I_0 ermitteln. Änderungen des Tafel-Faktors werden als Änderungen des Mechanismus interpretiert.

2) Prüfung des Grenzstromverhaltens: Die gehemmte Tafel-Reaktion führt im anodischen Bereich immer zu Reaktionsgrenzströmen der H_2 -Stauung. Bei H_2 -Diffusionshemmung entstehen konzentrationsbedingte Diffusions-Grenzströme.

3) Bestimmung der H^+ -Abhängigkeit von η und $\ln I$. Aus der Interpretation von

$$\left(\frac{d\eta}{d \ln [H^+]} \right)_I \quad \text{und} \quad \left(\frac{d \ln I}{d \ln [H^+]} \right)_\eta \quad (7.39)$$

ergibt sich die elektrochemische Reaktionsordnung der Elektrodenreaktion.

4) Bestimmung der H_2 -Adsorptionskapazität unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

5) Bestimmung der "scheinbaren Aktivierungsenergie" bei konstanter Stromdichte, sowie der Temperaturabhängigkeit der Stromdichte bei konstantem Potential.

6) Messung von Isotopen-Effekten

7) Elektrochemische Effekte bei Vorgabe von Katalysatoren oder von Inhibitoren.

8) Prüfung des potentiodynamischen Verhaltens der Elektrode.

Während es im speziellen Falle "aktiver" Elektroden und bei kleinen Stromdichten aufgrund der obigen Messungen gelingt, stationäre Strom/Potential-Kurven in die den einzelnen Teilorganen zugeordneten Anteile zu zerlegen, macht dies bei inaktiven Elektroden und bei großen Stromdichten erhebliche Schwierigkeiten.

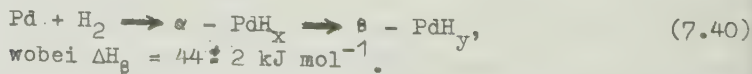
7.8 Stoffsystem der Metall/Wasserstoff-Elektrode mit Fest-säure-Elektrolyt

Chemisorbierter Wasserstoff spielt bei vielen Phasengrenzreaktionen eine entscheidende Rolle. Dies gilt sowohl für Hydrierungs- wie auch für Reduktionsreaktionen, die in elektrochemischen Zellen im Bereich der Dreiphasengrenzschicht unter Beteiligung von Wasserstoff ablaufen [121].

Am Katalysator chemisorbierte Wasserstoffatome gelangen durch Oberflächendiffusion an die Grenzfläche Katalysator/Elektrolyt und werden dadurch der elektrochemischen Heterogenreaktion zugänglich (zweidimensionales Gasverhalten). Die Beschleunigung von Chemisorption und Durchtrittsreaktionen und damit die Realisierung möglichst hoher Reaktionsgeschwindigkeiten ist prinzipiell nur über die Optimierung von katalytischen Materialeigenschaften erreichbar. Grundsätzlich sind jedoch alle Wasserstoff chemisorbierenden Stoffe wie z.B. Metalle, Halbleiter, metallartige Hydride als Wasserstoff-Übertragungskatalysatoren wirksam [115].

Pulverförmiger Raney-Nickel-Katalysator kann wegen seiner hohen Übertragungskapazität außer in der organischen Synthese auch als Katalysator in elektrochemischen Reaktionen eingesetzt werden [113]. Palladium-Mohr und Palladium auf Aktivkohle sind bekanntlich sehr gute Wasserstoff-Übertragungskatalysatoren. Sie beschleunigen erheblich die Wasserstoff-Aufnahme an der Oberfläche von kompakten Elektroden [115].

Palladium vermag Wasserstoff, außer in der Chemisorptions-schicht, auch in das Kristallgitter selbst aufzunehmen. Hierbei können verschiedene Palladium/Wasserstoff-Phasen (α - und β -)entstehen:



Der α -Phase von PdH_x entspricht $x < 0,03$, während der β -Phase PdH_y , $x \ll y < 1$, entspricht.

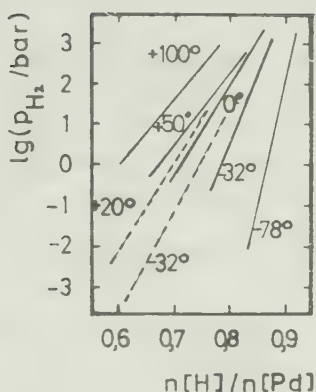


Abb.7.8 Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium (β -Phase) in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Partialdruck p_{H_2} für verschiedene Temperaturen, nach Vetter [140] S. 2496 (—) aus Messungen der adsorbierten Wasserstoffmengen, (- -) aus elektrochemischen Ladungsmessungen.

Dieses Absorptionsverhalten ist aus Abb.7.8 ersichtlich.

Die Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium, durch das Molverhältnis $[H]/[Pd]$ ausgedrückt, läßt sich in einem sehr großen Druckbereich durch ein logarithmisches Gesetz:

$$\log p_{H_2} = a + b \, n(H)/n(Pd) \quad (7.41)$$

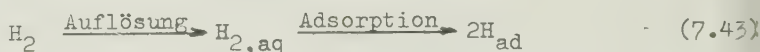
beschreiben. Der Faktor b hängt hier nach Fedorova und Frumkin [147] mit der Volumenvergrößerung von Pd bei Wasserstoffaufnahme und mit der Kompressibilität von Wasserstoff zusammen.

Die Auswahl geeigneter Wasserstoff-Übertragungskatalysatoren richtet sich von Fall zu Fall nach anwendungstechnischen Gesichtspunkten. Der hier verwendete Pd/C-Katalysator hat sich in der Organischen Synthese bestens bewährt. Die Elektronenleitfähigkeit von getrocknetem, ungepreßtem Katalysatorpulver beträgt:

$$\kappa = 13 \cdot 10^{-4} \, \Omega^{-1} \, \text{cm}^{-1} \quad (7.42)$$

Dieses entspricht größenordnungsmäßig der Leitfähigkeit von Eisen- oder Nickelpulver in ungepreßtem Zustand.

An Metall/Wasserstoff-Elektroden ohne Austauscherelektrolyt muß der molekulare Wasserstoff zuerst einen flüssigen Elektrolytfilm passieren, bevor er an der katalytisch aktiven Metalloberfläche adsorbiert und dadurch in eine reaktionsfähige Form übergeführt werden kann:



Die Elektrodenreaktion findet dementsprechend unter Überwindung zweier Phasengrenzflächen

Gas/Elektrolytlösung und
Elektrolytlösung/Katalysatormetall

statt.

Die vom Wasserstoff-Partialdruck abhängige Löslichkeit $L(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$ von molekularem Wasserstoff in wäßrigen Lösungen ist bekanntlich gering. Sie beträgt bei 25°C und 1 Bar H_2 -Druck

$$L(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) = 21,5 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1}. \quad (7.44)$$

Die Bindungsenthalpie von wassergelöstem Wasserstoff ist dementsprechend ebenfalls sehr gering. Nach Platzmann und Franck [130] beträgt sie größenordnungsmäßig

$$\Delta H(\text{H}_{\text{aq}}) \approx 4 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (7.45)$$

Palladium hingegen vermag, wie schon erwähnt, bei 25°C etwa das 40-fache seines Eigenvolumens an gasförmigem Wasserstoff zu lösen.

Dementsprechend ergibt sich, daß der Vorgang der Überführung von gasförmigem Wasserstoff in die reaktionsfähige H_{ad} -Form an der Katalysator-Elektrodenoberfläche nach Gl.(7.43) durch den langsameren der beiden Reaktionsteilschritte, durch die

Auflösung von gasförmigem Wasserstoff in dem Elektrolytfilm, begrenzt sein muß (Kap. 7.2 bis Kap. 7.6), weil

$$\Delta H(H_2/H_2O) \ll \Delta H(H_{ad}/Pd), \quad (7.46)$$

$$L(H_2/H_2O) \ll L(H_{ad}/Pd). \quad (7.47)$$

Dieser Zusammenhang kann auch dem Phasenschema in Abb. 7.9 entnommen werden.

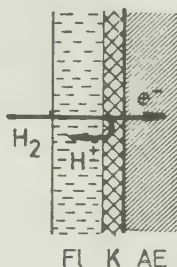


Abb. 7.9 Phasenschema zum Wasserstoff-Antransport an Wasserstoffelektroden ohne Austauscher-Elektrolyt.

AE starrer Elektronenleiter aus kompaktem Platin, K Platinmohr, Fl Flüssigkeitsmeniskus, H_2 gasförmiger Wasserstoff.

Die Eigenschaft von Austauscher-Packungen, als Festsäuren mit großer innerer Makroporen-Oberfläche zu fungieren, ermöglicht es, den Antransport des Wasserstoffes in die Reaktionszone K aus Abb. 7.10 wesentlich zu vereinfachen.

Im Falle des Füllgases Wasserstoff werden hier Wasserstoffmoleküle zunächst durch den Hydrierungskatalysator als Palladium/Wasserstoff-Phase adsorbiert und dadurch in Wasserstoffatome gespalten. Anschließend findet über den elektronenleitenden Katalysatorbelag der Makroporen, also in der ganzen Masse der Elektroden-Packung, die Durchtrittsreaktion statt. Dadurch wird offensichtlich die Kontaktoberfläche

Wasserstoff/Elektrokatalysator gegenüber üblichen Metall/Wasserstoff-Elektroden wesentlich vergrößert, mit entsprechender Vergrößerung für die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion.

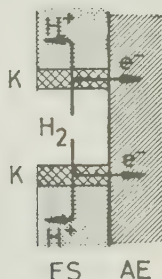


Abb. 7.10 Phasenschema zum Wasserstoff-Antransport an Metall/Wasserstoff-Elektroden mit Festsäure-Elektrolyt als Katalysatorträger. H_2 gasförmiger Wasserstoff, K Hydrierkatalysator, FS Festsäure, AE Arbeitselektrode aus kompaktem Platin.

Zwecks Realisierung der Phasenordnung aus Abb. 7.10 wurde eine in einmolarer Schwefelsäurelösung gequollene Festsäure-Packung durch Vakuum-Filtration von der flüssigen Phase getrennt. Die Festsäure-Körner wurden dann mit Katalysatorpulver vermengt, wobei sich die Festsäure-Körner oberflächlich mit einer Katalysator-Schicht belegen. Es entsteht dadurch ein schwarz aussehendes grobkörniges Gemenge, dessen Makroporen-Grenzflächen mit kleinen wasserstoffauflösenden und elektronenleitenden Katalysatorkörnern von Pd/C bedeckt sind.

Diese Metall/Wasserstoff-Elektrode mit Festsäure-Elektrolyt als Katalysatorträger, besitzt folgende Strukturelemente entsprechend der idealisierten Darstellung nach Abb. 7.11:

- 1 Starre Elektrode aus platinisiertem Platin,
- L Kontaktmenisken aus ein-molarer H_2SO_4 -Lösung,
- K wasserstoffgefüllte Festsäure-Makroporen mit katalysatorbedeckten, elektronenleitenden Wänden,
- FS gelförmiger Festsäure-Kationenleiter.

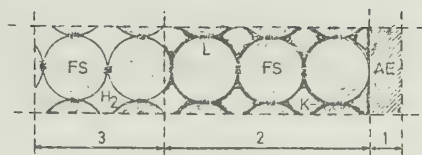


Abb. 7.11 Struktur einer Platin/Wasserstoff-Elektrode mit Festsäure-Elektrolyt und Hydrierkatalysator: FS Festsäure-Elektrolyt, K Hydrierkatalysator Pd/C, L Ionenleitende Kontaktstellen zwischen den Austauscherkörnern, H_2 Wasserstoffgas, 1 Festelektroden-Teil, 2 Katalysator-Elektroden-Teil, 3 Elektrolyt-Teil der Elektrode.

7.9 Meßzelle

Elektrodenreaktionen an Platin/Wasserstoff-Elektroden mit Festsäure-Elektrolyt und Hydrierkatalysator werden bei gegebener Zellspannung, entsprechend Kap. 7.1 bis Kap. 7.6, durch die chemische Natur des Elektrodenmetalles, des Austauschers, des Hydrier-Katalysators, der flüssigen Kontaktmenisken und des Füllgases sowie durch die Oberflächenstruktur der Elektrode, Gasfeuchtigkeit, Gasdruck und Temperatur beeinflusst. Zur Untersuchung dieser Parameter wurde die in Abb. 7.12 dargestellte Meßzelle gebaut.

Die scheibenförmigen Elektroden AE und GE aus Platinblech sind platiniiert und planparallel angeordnet. Das zylinderförmige Zellgefäß Z ist mit einem Dichtungsring versehen, um Luftsauerstoff auszuschließen. Der Elektrodenabstand zwischen Arbeits- (AE) und Gegenelektrode (GE) kann mit Befestigungsschrauben im Bereich von 3 bis 25 mm eingestellt werden.

Die Zu- und Ableitung des dosierten, feuchten Gasstromes erfolgt über zwei, mit Siebverschluß versehene Rohransätze G. Eine mit Docht und Normschliff versehene Potentialsonde

P stellt die ionenleitende Verbindung von der Arbeits- zur Bezugsselektrode (BE) her. Als Bezugsselektrode dient eine reversible Platin/Wasserstoff-Elektrode in ein-molarer Schwefelsäurelösung, deren Gasraum über einen hydraulischen Verschuß vom Luftsauerstoff abgeschirmt wird.

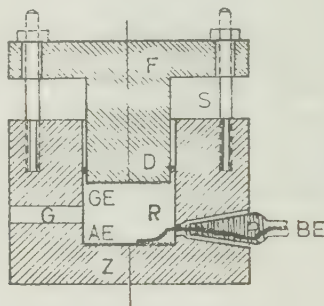


Abb. 7.12 Meßzelle zur Untersuchung einer Platin/Wasserstoff-Elektrode mit Festsäure-Elektrolyt und Hydrierkatalysator. Z Zellgefäß, F Flansch aus Plexiglas, S Befestigungsschrauben, D Dichtungsring, R Elektrolytraum, (obere Hälfte ohne Katalysator - untere Hälfte mit Katalysator), AE Arbeitselektrode, BE Bezugsselektrode, GE Gegenelektrode, P Potentialsonde mit Docht, G Wasserstoffleitung.

Die zu untersuchende Zellfüllung besteht aus zwei gleichhohe übereinandergelagerten Austauscherpäckungen. Die untere auf der AE aufliegende Hälfte enthält in ein-molarer Schwefelsäurelösung gequollene Festsäure-Körner die nach erfolgter Abtrennung der flüssigen Phase, mit Hydrierkatalysator vermengt werden (vgl. Kap. 7.8). Darüberbelagert und im Kontakt mit der Gegenelektrode GE befindet sich eine Packung aus reinen gequollenen Festsäure-Körnern. Der elektrolytische Kontakt zwischen den starren Elektroden und den Festsäure-Körnern, sowie zwischen den Körnern untereinander, wird durch Kontaktmenisken der Elektrolytlösung realisiert.

7.10 Chronopotentiometrische Untersuchungen im stromlosen Zustand

Das Potential E der Platin/Wasserstoff-Elektrode mit Festsäure-Elektrolyt und Hydrier-Katalysator wird als Funktion der Zeit registriert (Abb. 7.13). Das gemessene Potential beträgt im Mittel $E = 0$ mV und schwankt um etwa 0,25 mV.

Es zeigt sich also, daß der stromlose Zustand der untersuchten Elektrode geringfügigen Schwankungen um den Gleichgewichtszustand, entsprechend einer relativen Schwankung der Aktivitäten um etwa 1 %, unterworfen ist. Diese Schwankungen erwiesen sich als abhängig von der Gasströmung.

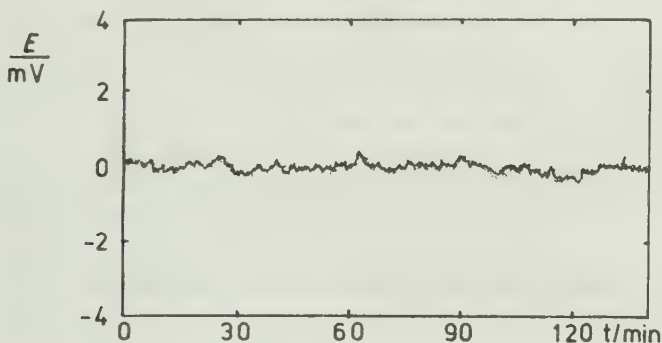


Abb. 7.13 Das Zeitverhalten des Ruhe-Potentials einer Platin/Wasserstoff-Elektrode mit Festsäure-Elektrolyt und Hydrierkatalysator Pd/C bei 1 b H_2 -Druck und 25°C .

7.11 Coulometrische Untersuchungen

Bei der potentiostatischen Coulometrie prägt man der Arbeitselektrode ein konstantes Potential auf, das anhand der gemessenen Strom/Potential-Kurve so gewählt wird, daß nur der zu bestimmende Stoff vollständig elektrochemisch umgesetzt wird.

Für die Registrierung solcher potentiostatischer Strom/Zeit-Kurven wurde eine Meßeinrichtung nach Abb. 7.14 verwendet.

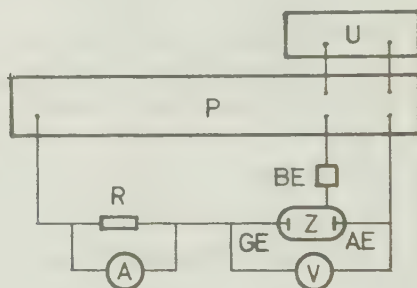


Abb. 7.14 Blockschema zur automatischen Registrierung von Strom/Zeit-Kurven. U Sollspannungsgeber (Knick), P Potentiostat (Wenking), S Registriergerät (Yokogawa), Z Meßzelle, V Digital-Voltmeter, R Meßwiderstand.

Die in Tab. 7.2 dargestellten Meßergebnisse zeigen den Verlauf von Strom/Zeit-Kurven bei Vorgabe von verschiedenen Sollspannungswerten. Der Strom erwies sich als zeitunabhängig, solange die Zelle von Wasserstoff durchströmt wird.

auch Langzeitversuche bei einem Sollspannungswert von +25 mV führten zu diesem Ergebnis. Die Stromdichte beträgt dabei $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Vergleichsmessungen an der mit Argon gefüllten Meßzelle ergeben keine merklichen Ströme.

Tab. 7.2 Potentialabhängigkeit der Stromdichte an einer Platin/Wasserstoff-Elektrode mit Festsäure-Elektrolyt und Hydrierkatalysator.

Kathodische Polarisation		Anodische Polarisation	
U/mV	I(t)/mA	U/mV	I(t)/mA
- 100	- 0,70	+ 100	+ 1,70
- 200	- 0,90	+ 200	+ 1,87
- 300	- 1,12	+ 300	+ 2,05
- 400	- 1,25	+ 400	+ 2,22
- 500	- 1,42	+ 500	+ 2,40

Ströme in dieser Größenordnung sind typisch für "aktive" Metall/Wasserstoff-Elektroden.

7.12 Quasistationäre Strom/Potential-Kurven an Platin/Wasserstoff-Elektroden (zum Vergleich mit Platin/Wasserstoff-Elektroden mit Festsäure-Elektrolyt)

Aus der Potential- und Konzentrationsabhängigkeit des differentiellen Polarisationswiderstandes der Elektrode ergeben sich bekanntlich analytische Möglichkeiten für qualitative und quantitative Bestimmungen auf der Grundlage von Strom/Potential-Kurven.

Solche Kurven sind für eine "aktive" Platin/Wasserstoff-Elektrode ohne Festsäure-Elektrolyt in schwefelsaurer Lösung in Abb. 7.9 idealisiert dargestellt.

Im anodischen Bereich läßt sich der Kurvenverlauf in fünf Abschnitte unterteilen:

(a) Bei geringen Überspannungen steigt der Strom zuerst linear und anschließend exponentiell an, entsprechend einer reinen Durchtritts-Überspannung. An frisch aktivierten glatten Platin/Wasserstoff-Elektroden werden bei 20°C und 20 mV Durchtritts-Überspannung Stromdichten bis maximal 10 mA cm^{-2}

gemessen [76].

(b) Bei größeren Stromdichten gewinnen der Stofftransport und die Tafel-Reaktion an Bedeutung. Die Strom/Potential-Kurve wird dabei immer flacher.

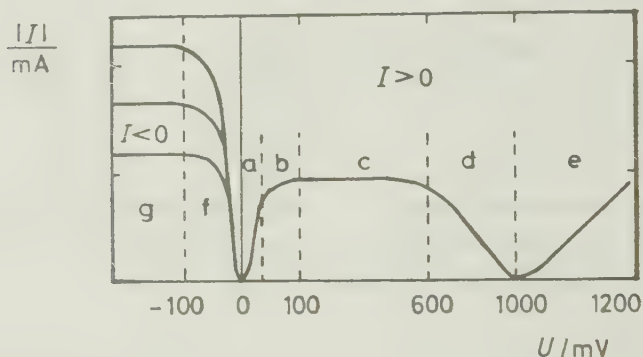


Abb. 7.17 Idealisierte stationäre Strom/Potential-Kurve nach [76] einer Platin/Wasserstoff-Elektrode in Schwefelsäure-Lösung. Potentialbereiche:
 anodisch: (a) anodische Wasserstoff-Auflösung bei überwiegender Durchtritts-Überspannung, (b) zusätzliche Diffusions-Überspannung, (c) Grenzstrombereich der H_2 -Diffusion oder -Adsorption und Anionen-Adsorption, (d) Bildung von adsorbierten Sauerstoffatomen, (e) Elektrolytzerersetzung unter Sauerstoffentwicklung
 kathodisch: (f) kathodische Wasserstoffbildung, (g) H^+ -konzentrationsbedingte Diffusionsströme.

(c) Es schließt sich der Bereich des Grenzstromes an, bedingt durch H_2 -Diffusion oder -Adsorption.

(d) Im Potentialbereich von + 600 mV bis + 800 mV wird die H_2 -Oxydation zunehmend durch Anionen-Adsorption gehemmt [74]. Ab etwa 1000 mV beginnt Sauerstoff-Chemisorption. Hierdurch werden vorher adsorbierte Anionen wieder verdrängt. Der

anodische Strom-Aufwand nimmt daher ab.

(e) Bei weiterer Erhöhung des Potentials findet zunehmend Sauerstoff-Entwicklung statt. Der anodische Strom steigt steil an.

Im kathodischen Bereich läßt sich der Kurvenverlauf in zwei Abschnitte unterteilen:

(f) Bei geringen negativen Überspannungen steigt der Strom ebenfalls zuerst linear und dann exponentiell an, entsprechend einer reinen Durchtritts-Überspannung.

(g) Diffusions-Grenzstromwerte entstehen infolge der durch die Zusammensetzung der Elektrolytlösung bedingten Diffusionshemmung der H^+ -Ionen aus dem Lösungsinnen zur Kathode oder infolge von Desorptionshemmung der kathodischen Elektrodenreaktion.

7.13 Quasistationäre Strom/Potential-Kurven an Platin/Wasserstoff-Elektroden mit Festsäure-Elektrolyt und Hydrierkatalysator.

Strom/Potential-Kurven an Platin/Wasserstoff-Elektroden mit Hydrier-Katalysator und Festsäure-Elektrolyt, im folgenden kurz Katalysatorelektrode genannt, wurden mit einer Meßeinrichtung nach Abb. 7.18 aufgenommen.

Die rampenförmig vorgegebene Sollspannung für den Potentiostaten P wird mit dem "Scan-Generator" G erzeugt. Sie wird im Bereich - 200 mV bis + 200 mV mit konstanter Änderungsgeschwindigkeit von 1 mV s^{-1} variiert.

Als Bezugs elektrode dient die reversible Platin/Wasserstoff-Elektrode in ein-molarer Schwefelsäure-Lösung BE. Strom und Zellspannung (an der Meßzelle Z) wurden mit Digital-Meßgeräten überwacht. Alle Strom/Potential-Kurven wurden mit dem Kompensationsschreiber S aufgezeichnet.

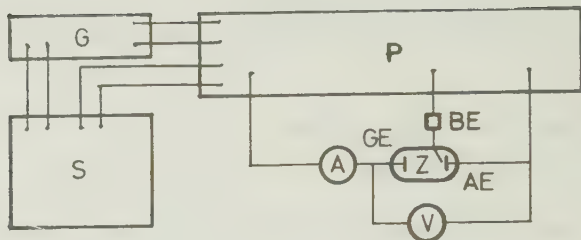


Abb. 7.18 Blockschemata zur elektronischen Meßanordnung für die automatische Registrierung von stationären und potentiodynamischen Strom/Potential-Kurven. G Scan-Generator, P Potentiostat, Z Meßzelle, V, A Meßgeräte, S Kompensationsschreiber.

Abb. 7.19 zeigt quasistationäre Strom/Potential-Kurven, die im selben Zellgefäß (Abb. 7.12) an einer Katalysatorelektrode*) und zum Vergleich an einer glatten Platin/Wasserstoff-Elektrode in ein-molarer Schwefelsäure-Lösung aufgenommen worden sind. Das Ruhepotential fällt in beiden Kurven mit dem reversiblen Potential zusammen.

Die Auswertung der anodischen (Kurven A* und A) und der kathodischen Zweige (K* und K) erfolgt hier entsprechend einer "Tafel-Geraden". Aus dem extrapolierten Schnittpunkt der anodischen und kathodischen Grenzgeraden mit der Ordinatenachse $i = 0$ ließe sich bei Gültigkeit der Butler-Volmer-Gleichung (vgl. Gl. 7.17) der Austauschstrom ermitteln. Aus der folgenden Übersicht der ermittelten Werte ergibt sich, daß die so ermittelten "Austauschströme" ($I_{0,a}$ für den anodischen und $I_{0,k}$ für den kathodischen Kurvenzweig $I_{0,k}$) nicht überein-

*) Daten der Katalysatorelektrode werden im folgenden durch einen hochgestellten Stern gekennzeichnet.

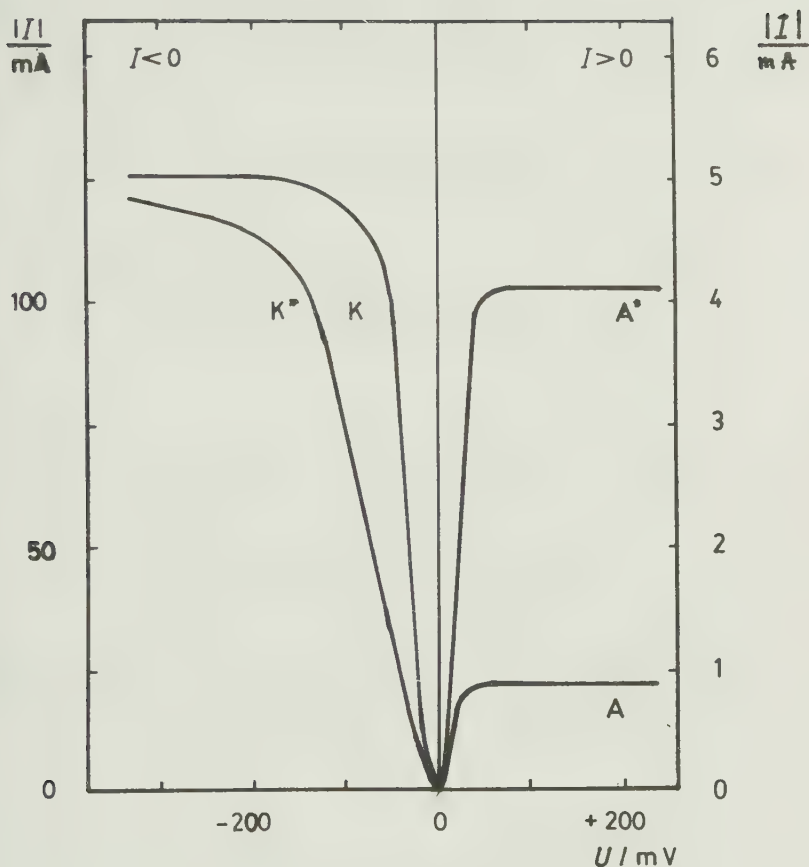


Abb. 7.19 Stationäre Strom/Potential-Kurven einer Katalysator-elektrode (K^* , A^*) und zum Vergleich, einer Platin/Wasserstoff-Elektrode ohne Festsäure-Elektrolyt (K , A) in 0,5 M H_2SO_4 bei 1 Bar Wasserstoff-Druck und $25^\circ C$, Elektrodenoberfläche $1,5 \text{ cm}^2$.

stimmen. Dies ist nach Kap. 7.2 wegen der Kompliziertheit des Mechanismus auch nicht zu erwarten. Trotzdem können die so ermittelten Werte als Maß für die Hemmung der Reaktion dienen, in dem Sinne, daß die Hemmung mit steigendem I_0 geringer wird.

Die Auswertung ergibt:

(a) für die Katalysatorelektrode

kathodisch (Kurve K*):

Tafel-Konstante $b_k^* = 75 \text{ mV}$
 "Austauschstromdichte" $I_{0,k} = - 3,3 \text{ mA cm}^{-2}$
 Grenzstromdichte $I_{g,k}^* = - 67 \text{ mA cm}^{-2}$

anodisch (Kurve A*):

Tafel-Konstante $b_a^* = 125 \text{ mV}$
 "Austauschstromdichte" $I_{0,a}^* = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$
 Grenzstromdichte $I_{g,a}^* = 4,1 \text{ mA cm}^{-2}$

(b) für die Platin/Wasserstoff-Elektrode

kathodisch (Kurve K):

Tafel-Konstante $b_k = 26 \text{ mV}$
 "Austauschstromdichte" $I_{0,k} = - 2,1 \text{ mA cm}^{-2}$
 Grenzstromdichte $I_{g,k} = - 83 \text{ mA cm}^{-2}$

anodisch (Kurve A):

Tafel-Konstante $b_a = \text{nicht bestimmbar}$
 "Austauschstromdichte" $I_{0,a} \leq 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$
 Grenzstromdichte $I_{g,a} = 0,8 \text{ mA cm}^{-2}$

Der Vergleich der Katalysatorelektrode mit der glatten Platin/Wasserstoff-Elektrode ergibt näherungsweise:

Die kathodischen Grenzströme sind wenig verschieden:

$$I_{g,k}^*/I_{g,k} \approx 0,9. \quad (7.47)$$

Dagegen ist das Verhältnis der anodischen Grenzströme

$$I_{g,a}^*/I_{g,a} \approx 5 \quad (7.48)$$

Es wird also an der Katalysatorelektrode im Grenzstrombereich Wasserstoff mit fünfmal höherer Reaktionsgeschwindigkeit verbraucht.

Für die "Austauschströme" ergibt sich kathodisch ein Verhältnis

$$I_{o,k}^*/I_{o,k} \approx 1,5 \quad (7.49)$$

und anodisch

$$I_{o,a}^*/I_{o,a} > 15. \quad (7.50)$$

14 Potentiodynamische Strom/Potential-Messungen

Bei potentiodynamischen Strom/Potential-Messungen wird zwischen Arbeitselektrode AE und Bezugselektrode BE aus Abb. 7.12 mittels eines Potentiostaten periodisch ein zeitproportional zunehmendes und anschließend abnehmendes Potential vorgegeben. Der überstrichene Potentialbereich liegt innerhalb der Grenzen:

$$- 0,1 \text{ V} < U < + 1,2 \text{ V} \quad (7.51)$$

Die Änderungsgeschwindigkeit des Potentials ist im Bereich

$$1 \text{ mV s}^{-1} < |dU/dt| < 1800 \text{ mV s}^{-1} \quad (7.52)$$

reguliert worden. Je höher die Änderungsgeschwindigkeit, um so größer ist die Abweichung von der Stationarität. Bei Potentialen oberhalb des jeweiligen reversiblen Potentials können Stoffe auf der Elektrodenoberfläche oxydiert, bei Potentialen unterhalb dagegen reduziert werden.

Nach den Hemmungen der anodischen und der inversen kathodischen Reaktion erhält man Verschiebungen der "anodischen"

und "kathodischen" Kurvenzweige gegeneinander. Irreversibilitäten des Mechanismus können deshalb dem Kurvenverlauf unmittelbar entnommen werden [97 - 100].

Im weiteren soll der katalytische Effekt an der Katalysatorelektrode durch Vergleich von potentiodynamischen Strom/Potential-Diagrammen an drei verschiedenen Metall/Wasserstoff-Elektroden in 0,5 N H_2SO_4

- (1) glatte Platin/Wasserstoff-Elektrode,
- (2) glatte Palladium/Wasserstoff-Elektrode,
- (3) Katalysator-Elektrode (vgl. Kap.7.8)

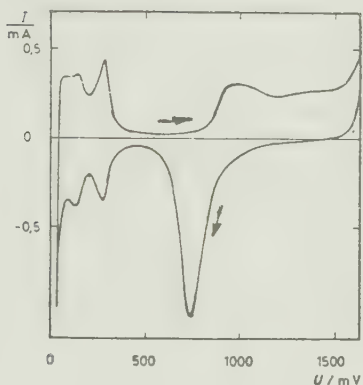
charakterisiert werden. Zu diesem Zweck werden Literaturangaben und eigene Meßergebnisse verwertet.

(1) Läßt man an glatttem Platin in reiner Schwefelsäurelösung das Potential den Bereich zwischen beginnender Wasserstoff- und Sauerstoff-Entwicklung überstreichen, so erhält man nach Vielstich [28] das potentiodynamische Strom/Potential-Diagramm aus Abb.7.20.

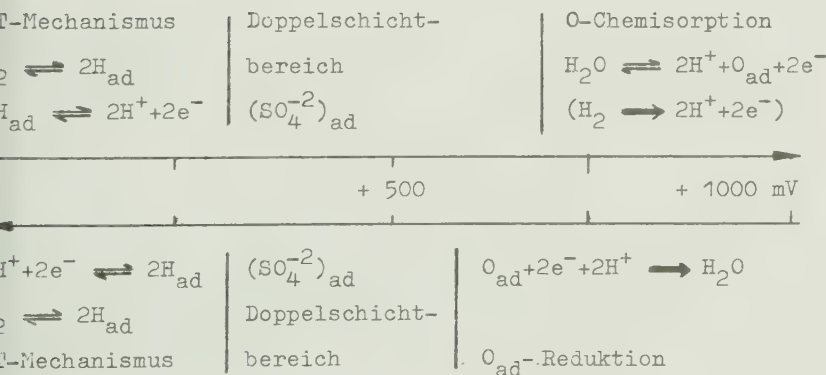
Liegen außer $\text{H}_{2,\text{aq}}$ keine elektrochemisch aktiven Substanzen im Elektrolyten vor, so beobachtet man nur den Auf- und Abbau von Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Chemisorptionsschichten.

Im anodischen Zweig wird zunächst die Wasserstoff-Belegung der Elektrodenoberfläche oxydiert. Zwischen + 350 mV und + 800 mV fließt nur ein Ladestrom für die Doppelschicht. Für andere Elektrodenreaktionen ist die Elektrodenoberfläche durch Anionenadsorption blockiert *). Ab + 800 mV beginnt dann die Ausbildung einer Sauerstoff-Chemisorptionsschicht. Um + 1600 mV setzt die Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff ein.

*) Ab 100 mV nimmt die Stromdichte in der Reihenfolge $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{J}^- \dots$ ab, was darauf hindeutet, daß in saueren Lösungen die Hemmung nicht von O_{ad} -Atomen, sondern von chemisorbierten Anionen bewirkt wird. Dieser Schluß wird auch dadurch bestätigt, daß in einigen Fällen, z.B. in ein-molarer HClO_4 Polarisationskurven mit zwei Maxima beobachtet wurden.



bb.7.20 Potentiodynamisches Strom/Potential-Diagramm an Platin-Elektroden in 0,5 M H_2SO_4 bei Raumtemperatur, 100 mV s^{-1} Änderungsgeschwindigkeit des Elektrodenpotentials und N_2 -Bespülung [28, 71].



bb.7.21 Potentialbereiche der Reaktionen an einer Platin-Elektrode in schwefelsaurer Lösung.

Im "kathodischen" Zweig wird die Sauerstoff-Belegung wieder abgebaut, und ab + 350 mV belegt sich die Elektrodenoberfläche wieder mit atomarem Wasserstoff [97,98,100].

Die Potentialbereiche der Elektrodenreaktionen im anodischen und kathodischen Zweig sind Abb.7.21 zu entnehmen. Die Grenzen zwischen den Bereichen sind fließend.

(2) Nimmt man nach Angaben von Will und Knorr [97] an Palladium/Wasserstoff-Elektroden potentiodynamische Strom/Potential-Diagramme zwischen 0 mV und + 400 mV bei der Änderungsgeschwindigkeit von 1 V s^{-1} auf, so ist der Kurvenverlauf gegenüber anderen Edelmetallen nicht nur völlig verändert, sondern es fließen auch Ströme, die bei niedrigen Änderungsgeschwindigkeiten um eine Zehnerpotenz größer sind (Abb.7.22).

Diese großen Ströme erklären sich daraus, daß bei geringen Spannungen große Mengen Wasserstoffs unter Ausbildung einer β -Palladium/Wasserstoff-Phase im Inneren des Palladiums gelöst werden. Das Phasen-Bildungspotential liegt bei etwa + 50 mV.

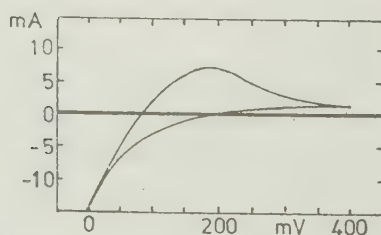


Abb.7.22 Potentiodynamisches Strom/Potential-Diagramm an Palladium in schwefelsaurer Lösung, Änderungsgeschwindigkeit des Elektrodenpotentials 1 V s^{-1} [98]. Potentialbereich der Volmer-Reaktion.

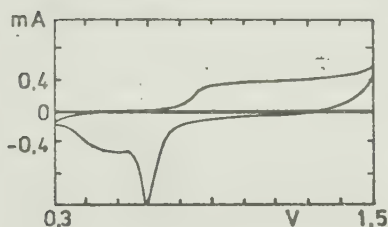


Abb.7.23 Potentiodynamisches Strom/Potential-Diagramm an Palladium in schwefelsaurer Lösung, Änderungsgeschwindigkeit des Elektrodenpotentials 1 V s^{-1} [98].

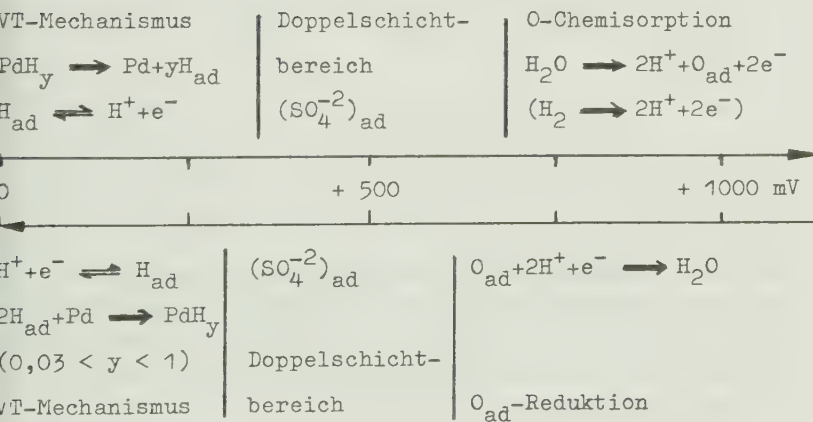


Abb.7.24 Potentialbereiche der Reaktionen an einer Palladium-Elektrode in schwefelsaurer Lösung.

Zur Bestimmung der an Palladium adsorbierten Sauerstoffmenge wird der Bereich der β -Palladium/Wasserstoff-Phase [62] durch entsprechende Potentialvorgabe vermieden (Abb.7.23). Den Verlauf des Auf- und Abbaues der O_{ad} -Schicht im Bereich von + 0,3 V bis + 1,5 V zeigt Abb.7.23. In Abb.7.24 sind schematisch die Potentialbereiche der einzelnen Reaktionen an Palladium/Wasserstoff-Elektroden in schwefelsaurer Lösung dargestellt.

(3) An den hier untersuchten Katalysator-Elektroden in der mit H_2 durchströmten Zelle (Abb.7.12) wurden zwei Versuchsreihen (a) und (b) durchgeführt und zum Vergleich eine weitere (c) an einer Platin-Elektrode ohne Festsäure-Elektrolyt und ohne Pd/C-Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen.

(a) Bei konstanter Änderungsgeschwindigkeit von 600 mV s^{-1} wurden potentiodynamische Strom/Potential-Kurven in mehreren Potential-Bereichen von - 100 mV bis 100, 300, 500, 700, 900, 1100 mV aufgenommen (Abb.7.25).

(b) Im Bereich von 0 mV bis + 1200 mV wurden potentiodynamische Strom/Potential-Kurven bei Änderungsgeschwindigkeiten von 20 mV s^{-1} bis 1700 mV s^{-1} aufgenommen (Abb.7.26 bis Abb.7.29).

(c) An der Meßzelle (Abb.7.3) wurden unter denselben Meßbedingungen wie in Versuchsreihe (b) potentiodynamische Strom/Potential-Kurven einer Platin-Elektrode in einmolare Schwefelsäurelösung aufgenommen (Abb.7.30 bis Abb.7.33).

Den Stoffumsätzen entsprechende Ladungsmengen aus obigen Messungen wurden durch graphische Integration ermittelt. Abb.7.34 zeigt die Ergebnisse. Für alle diese Messungen konnte eine sehr gute Reproduzierbarkeit auch nach 12 Tage sichergestellt werden.

Aufgrund der potentiodynamischen Strom/Potential-Diagramme aller hier untersuchten Metall/Wasserstoff-Elektroden ergeben sich die der Katalysatorelektrode spezifischen Eigenschaften:

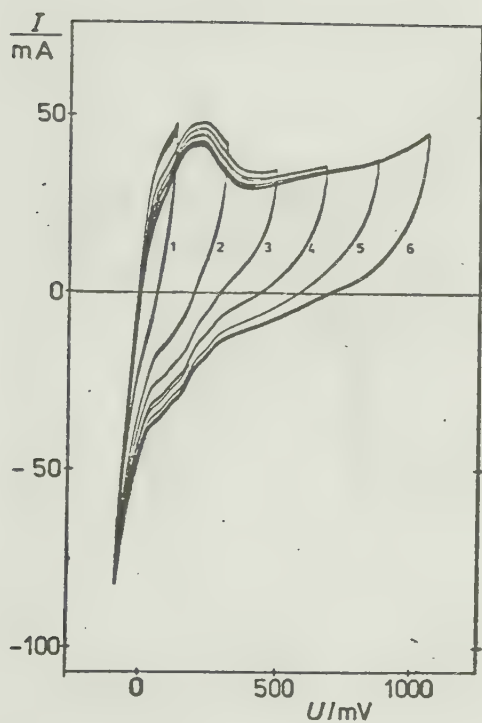


Abb.7.25 Versuchsreihe (a): Katalysator-Elektrode in verschiedenen Potentialbereichen zwischen - 100 mV und 100 bis 1100 mV, in Stufen von 200 mV, bei $dU/dt = 600 \text{ mV}$.

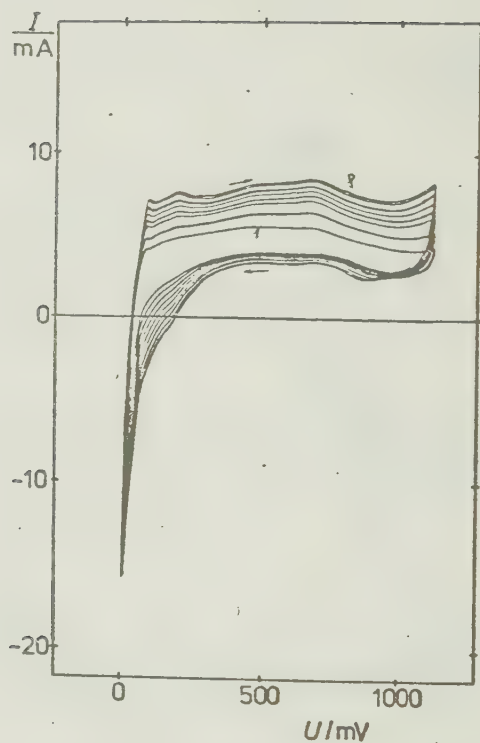


Abb.7.26 Versuchsreihe (b): Katalysator-Elektrode im Bereich 0 mV bis 1200 mV bei $dU/dt = 20 \text{ mV s}^{-1}$... 90 mV s^{-1} in Stufen von 10 mV s^{-1} (Kurven von "innen" nach "außen").

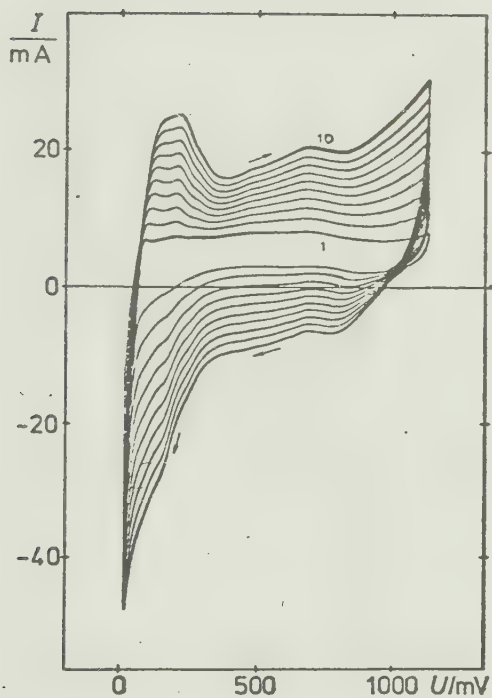


Abb.7.27 Versuchsreihe (b): Katalysator-Elektrode im Bereich 0 mV bis 1200 mV bei $dU/dt = 100 \text{ mV s}^{-1}$... 1000 mV s^{-1} in Stufen von 100 mV s^{-1} (Kurven von "innen" nach "ausen").

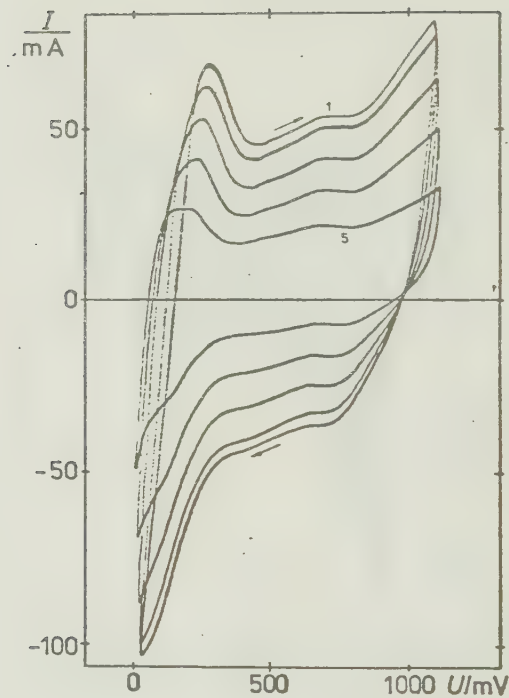
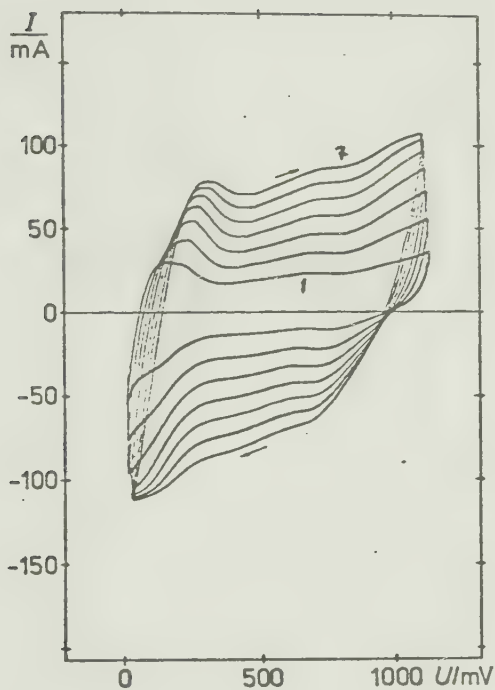


Abb.7.28 Versuchsreihe (b): Katalysator-Elektrode im Bereich
 0 mV bis 1200 mV bei $dU/dt = 1000 \text{ mV s}^{-1}$...
 1400 mV s^{-1} in Stufen von 100 mV s^{-1} (Kurven von
 "innen" nach "ausen").



b.7.29 Versuchsreihe (b): Katalysator-Elektrode im Bereich
 0 mV bis 1200 mV bei $dU/dt = 1100 \text{ mV s}^{-1}$...
 1700 mV s^{-1} (Kurven von "innen" nach "ausen") in
 Stufen von 100 mV s^{-1} .

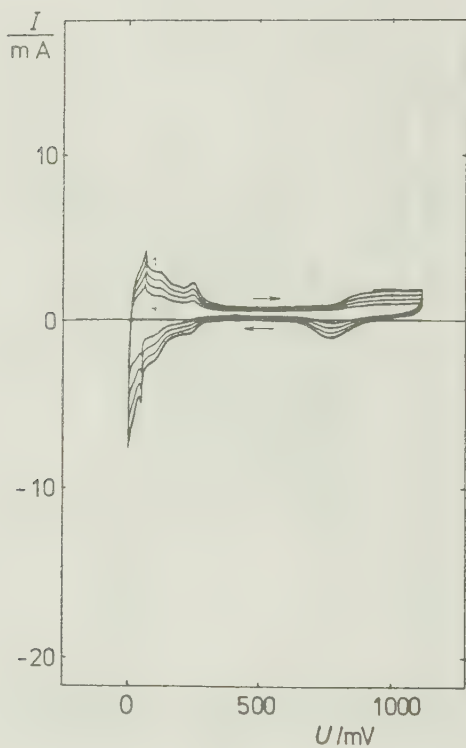


Abb.7.30 Versuchsreihe (c): Platin-Elektrode (ohne Austauscher und ohne Pd/C-Katalysator) im Bereich 0 mV bis 1200 mV bei $dU/dt = 40 \text{ mV s}^{-1} \dots 100 \text{ mV s}^{-1}$ in Stufen von 20 mV s^{-1} (Kurven von "innen" nach "aussen").

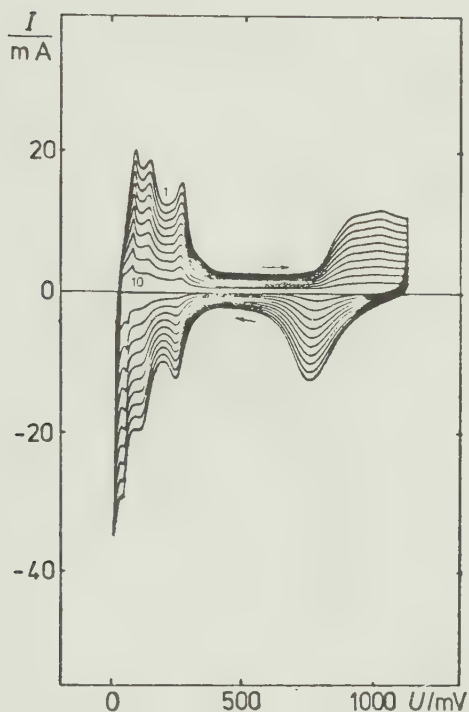


Abb.7.31 Versuchsreihe (c): Platin-Elektrode (ohne Austauscher und ohne Pd/C-Katalysator) im Bereich 0 mV bis 1200 mV bei $dU/dt = 100 \text{ mV s}^{-1} \dots 1000 \text{ mV s}^{-1}$ (Kurven von "innen" nach "ausen") in Stufen von 100 mV s^{-1} .

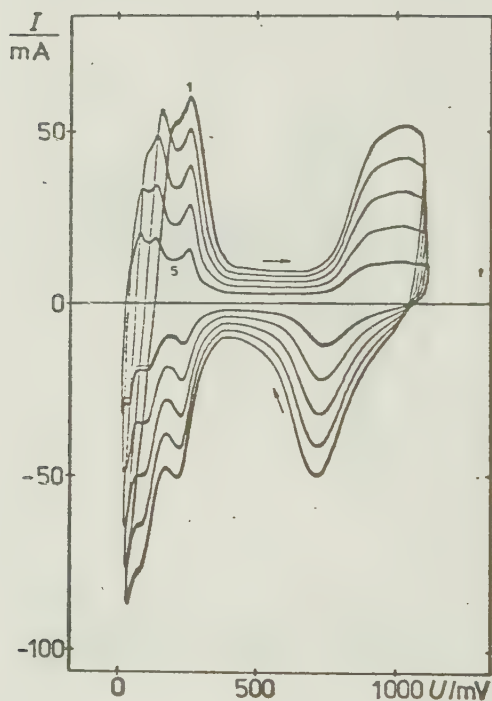


Abb.7.32 Versuchsreihe (c): Platin-Elektrode (ohne Austauscher und ohne Pd/C-Katalysator) im Bereich 0 mV bis 1200 mV bei $dU/dt = 1100 \text{ mV s}^{-1} \dots 1500 \text{ mV s}^{-1}$ (Kurven von "innen" nach "ausen") in Stufen von 100 mV s^{-1} .

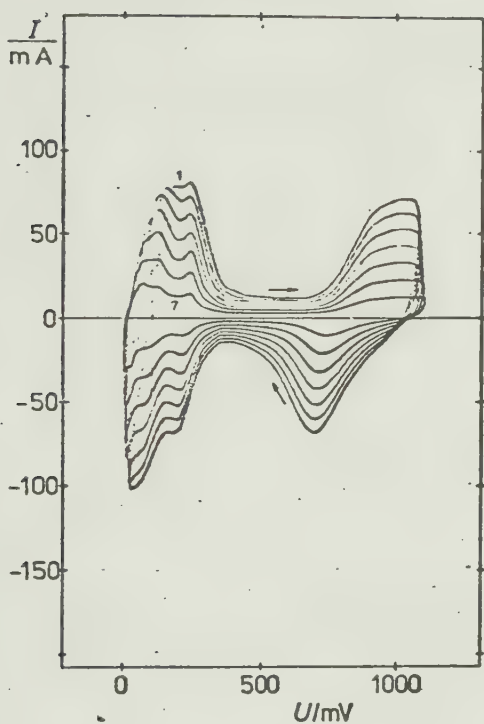


Abb.7.33 Versuchsreihe (c): Platin-Elektrode (ohne Austausch und ohne Pd/C-Katalysator) im Bereich 0 mV bis 1200 mV bei $dU/dt = 1100 \text{ mV s}^{-1} \dots 1700 \text{ mV s}^{-1}$ (Kurven von "innen" nach "ausen") in Stufen von 100 mV s^{-1} .

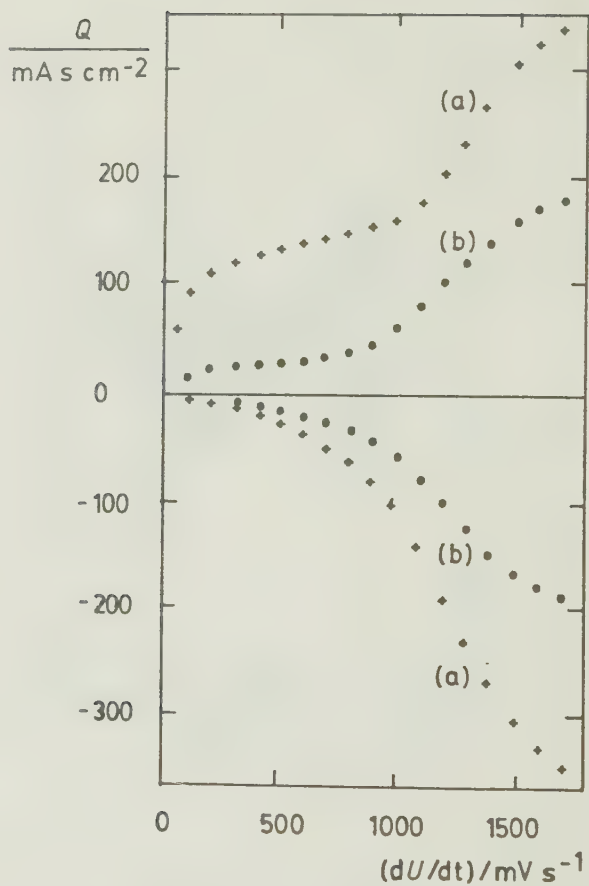


Abb. 7.34 Abhängigkeit der potentiodynamisch umgesetzten Ladungen von dU/dt :

(a) Katalysator-Elektrode (Abb. 7.26 - 7.29)

(b) Platin-Elektrode (Abb. 7.30 - 7.33).

Die Elektrodenreaktion der anodischen Wasserstoff-Auflösung ist weitgehend ungehemmt.

Bei gleicher Änderungsgeschwindigkeit dU/dt sind Ladungsmengen pro geometrische Oberflächeneinheit fünfmal größer als an einer Platin-Vergleichselektrode.

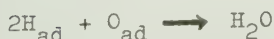
Die Struktur der potentiodynamischen Strom/Potential-Kurven ist spezifisch und zeitlich sehr stabil. Sie unterscheidet sich von den Vergleichsmessungen am Platin durch das Fehlen der kathodischen Sauerstoff-Reduktion. Während des ganzen Stromzyklus fließt insgesamt eine anodische Ladung infolge Oxydation von H_2 .

Eine Unterteilung der potentiodynamischen Strom/Potential-Kurven in deutlich getrennte Abschnitte ist wegen "Verschleppung" von H_{ad} über den ganzen Potentialbereich nicht durchführbar.

Die große Löslichkeit von gasförmigem Wasserstoff in der Pd/C-Katalysatorphase kann die Elektrodenpolarisation - wie sie an den Platin- und Palladium-Vergleichselektroden beobachtet wird - wirkungsvoll vermindern weil:

(a) die Anionen der Festsäure $[-SO_3]^-$ an die Matrix des Austauschers gebunden in ihrer Mobilität gehindert und für potentialbedingte Anionen-Adsorption nicht zugänglich sind ,

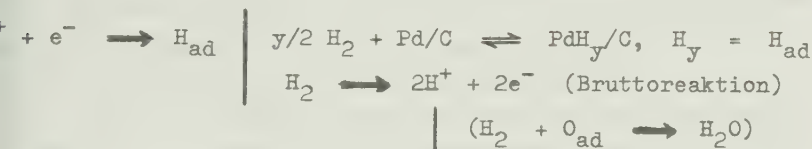
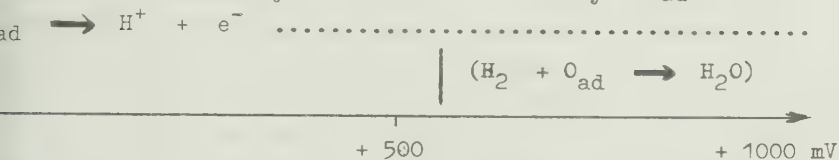
(b) O_{ad} infolge der großen H_{ad} -Konzentration im Katalysator durch die nicht-stromliefernde Reaktion



kontinuierlich verbraucht und dadurch deren hemmender Einfluß vermindert wird.

Tab.7.3 Lage der potentiodynamischen Strom-Maxima bei Messungen an Platin- Palladium- und Katalysator-Elektroden

Elektrodenreaktionen	Potential / mV		
	Palladium	Platin	Katal.
<u>Anodischer Zweig:</u>			
Maxima der H_{ad} -Oxydation	160	80	60
	-	140	-
	-	260	-
H_{ad} verbraucht ab	300	370	-
Sauerstoff-Chemisorption ab	700	750	-
<u>Kathodischer Zweig:</u>			
Sauerstoff-Chemisorption ab	-	770	-
O_{ad} -Reduktion bis	600	770	-
Adsorption von SO_4^{2-}	300	580	-
Maxima der H^+ -Reduktion	200	440	200
	-	300	-
	-	230	-

$$1/2 \text{ H}_2 + \text{Pd/C} \rightleftharpoons \text{PdH}_y/\text{C}, \quad (0,03 < y < 1), \quad \text{H}_y = \text{H}_{\text{ad}}$$


Die nach dem hier verwendeten Rezept präparierte Katalysator-
elektrode (Kap.7.8) entspricht auch in ihrem potentiodynami-
schen Verhalten einer "aktiven" Metall/Wasserstoff-Elektrode.
Dafür spricht die sehr gute Reproduzierbarkeit der poten-
tiodynamischen Strom/Potential-Diagramme (Abb.7.26 bis Abb.7.29).
Die Ergebnisse an allen hier untersuchten Metall/Wasserstoff-
elektroden wurden samt repräsentativen Literaturdaten in
Abb.7.3 zusammengestellt.

15 Diskussion der Meßergebnisse an der Katalysator-Elektrode

sammenfassend sollen alle in Kap.7 dargestellten spezifischen
eigenschaften der Katalysator-Elektrode und zum Vergleich ana-
ge Eigenschaften der hier experimentell untersuchten Ver-
eichs-Elektrode aufgelistet und interpretiert werden (Tab.7.4).

r Vergleich der Parameter der Katalysator-Elektrode mit den Vergleichsparametern der untersuchten Platin/Wasserstoff-Elektrode in schwefelsaurer Lösung ergibt, daß die Elektroden sich offensichtlich durch ihre "Aktivität" unterscheiden. Die Katalysator-Elektrode erweist sich im anodischen Bereich als wenig

Tab.7.4 Charakteristische Parameter der Katalysator-Elektrode und einer Platin/Wasserstoff-Vergleichs-elektrode bei 1 bar, 25°C, 0,5 M H₂SO₄.

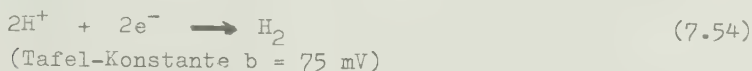
Elektroden-Parameter	Katalysator-Elektrode	Platin-Elektrode
Ruhepotential	0 ± 2 mV	0 mV
Anodische Grenzstromdichte	4,1 mA cm ⁻²	0,8 mA cm ⁻²
Kathodische Grenzstromdichte	-67 mA cm ⁻²	-83 mA cm ⁻²
anodische "Austauschstromdichte"	1,5 mA cm ⁻²	< 0,1 mA cm ⁻²
Kathodische "Austauschstromdichte"	-3,3 mA cm ⁻²	-2,1 mA cm ⁻²
Anodische Tafel-Konstante	125 mV	-
Kathodische Tafel-Konstante	75 mV	26 mV
Strömungsabhängigkeit (anodisch)	± 3 mV	keine
Strömungsabhängigkeit (kathodisch)	± 2 mV	± 4 mV
Anodisches potentiodynamisches Verhalten (vgl. Tab.7.3 und Abb.7.25 bis Abb.7.33)	spezifisch Anionenadsorption ohne Einfluß	wie Literatur
Mechanismus nach potentiostatischen Strom/Potential-Kurven (Abb.7.19)	VT	VT

polarisierte Katalysator/Wasserstoff-Elektrode, deren Reaktionsgeschwindigkeit 5-mal größer als an einer üblichen Platin/Wasserstoff-Elektrode ist.

Im kathodischen Bereich kann die Katalysator-Elektrode ebenfalls als wenig polarisiert (mit einer um etwa 10 % geringeren Reaktionsgeschwindigkeit als an einer üblichen Platin/Wasserstoff-Elektrode) charakterisiert werden.

Der Mechanismus an der Katalysator-Elektrode kann folgendermaßen formuliert werden:

Kathodisch findet desorptions- und diffusionsgehemmt die Elektroden-Bruttoreaktion nach dem VT-Mechanismus statt:

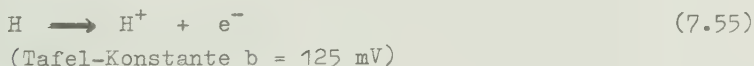


Die Reaktionsteilschritte sind:

- (a) Antransport von H_{aq}^+ aus dem Festsäure-Elektrolyten und von e^- aus dem Elektrodenmetall,
- (b) Dehydratisierung und Entladung von H_{aq}^+ ,
- (c) Adsorption von H an den elektronenleitenden Katalysatorteilchen unter Bildung von MeH_{ad} ,
- (d) Rekombination von H_{ad} -Atomen zu H_2 -Molekülen,
- (e) Desorptionsgehemmter Abtransport von durch Rekombination von H_{ad} -Atomen entstandenen H_2 -Molekülen.

Da bei Einschaltmessungen kein Ladestrom beobachtet wurde, ist die effektive Doppelschicht-Kapazität der Katalysator-Elektrode vernachlässigbar.

Anodisch findet adsorptionsbedingt die Volmer-Reaktion statt:



Die Reaktionsteilschritte sind:

- (a) Chemisorption von H_2 im elektronenleitenden Hydrierkatalysator Pd/C,
- (b) Entladung von H_{ad} ,
- (c) Abtransport von H^+ und von e^- .

Die Folge der Reaktionsteilschritte unterscheidet sich hier offensichtlich von derjenigen an einer Platin/Wasserstoff-Elektrode ohne Austauscherelektrolyt. Hier läuft die Elektrodenreaktion bekanntlich diffusions- und reaktionsgehemmt über die Reaktionsteilschritte:

- (a) Auflösung von H_2 in der Elektrolytlösung,

- (b) Antransport von $H_{2, aq}$ zur Elektrodenoberfläche,
- (c) Adsorption von $H_{2, aq}$ an der Elektrodenoberfläche und Bildung von MH_{ad} ,
- (d) Dehydratisierung und Entladung von H_{ad} ,
- (e) Abtransport von H^+ und von e^- .

Kunstharz-Kationenaustauscher-Packungen mit wasserstoffgefüllten Makroporen können also als gut ionenleitende Elektrokatalysator-Träger in Wasserstoff-Elektroden angewendet werden.

8 SCHLUBBETRACHTUNG

Drei Hauptfragen werden in der vorliegenden Arbeit gestellt und beantwortet:

Frage 1: Besitzen Kunstharz-Kationenaustauscher-Packungen mit gasgefüllten Makroporen spezifische elektrochemische Eigenschaften?

Hierzu kann ein Effekt nachgewiesen werden, der darin besteht, daß in elektrochemischen Zellen mit gleichartigen Metallelektroden, die aus System I (Metall/Festsäure mit luftgefüllten Makroporen) und aus System II (Metall/Festsäure mit lösungsgefüllten Makroporen) zusammengesetzt sind, elektrochemische Umsätze beobachtet werden. Diese Effekte sind von der Natur des Elektrodenmetalles abhängig, sie können qualitativ durch eine Reihe

... Pb > Al > Fe > Cu > Zn ...

mit abnehmender "Aktivität" von links nach rechts dargestellt werden.

Frage 2: Können Packungen von Kunstharz-Kationenaustauschern mit gasgefüllten Makroporen in elektrochemischen Zellen als poröser Festelektrolyt interpretiert

und angewendet werden ?

Über Strukturuntersuchungen an Kunstharz-Kationenaustauscherpackungen mit Luft als Füllgas wurde anhand einer Bleimonoxid-Elektrode mit Festsäure-Elektrolyt gezeigt, daß Ionenaustauscher-Packungen mit gasgefüllten Makroporen vollwertige Elektrolyteigenschaften besitzen, wenn folgende Strukturelemente in der Austauscher-Packung vorhanden sind:

- (a) ausgequollener Zustand der Austauscher-Körner,
- (b) luftgefüllte und wasserdampf-gesättigte Makroporen,
- (c) flüssige Elektrolyt-Kontaktmenisken zwischen allen Strukturelementen,
- (d) Formstabilität der Austauscher-Packung,
- (e) elektronenleitender (metallischer) Festelektrodentheil.

3. Können Packungen von Kunstharz-Kationenaustauschern mit gasgefüllten Makroporen als Elektrolyt und Katalysatorträger von Gaselektroden interpretiert und angewendet werden ?

Anhand des Beispiels einer "Katalysator-Elektrode" kann Frage 3 bejaht werden. Infolge der sehr großen elektrochemisch aktiven inneren Oberfläche der Makroporen werden an der Katalysator-Elektrode im anodischen Bereich beträchtlich größere Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen als an Platin/Wasserstoff-Elektroden ohne Austauscher-Elektrolyt.

LITERATUR

- 1 Ullmann, Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 13,
Verlag Chemie (Weinheim 1972)
- 2 P.Fröhlich, F.Wolf, Z. Phys. Chem. 259(1978)273
- 3 W.Leslauer, P.Läuger, Z. Phys. Chem. 54(1967)287
- 4 I.Inczedy, Analytische Anwendungen von Ionenaustauscher-
Verlag der ungarischen Akademie der Wissen-
schaften (Budapest 1964)
- 5 U.F.Franck, Ber. Bunsenges. 67(1963)657
- 6 J.Euler, L.Horn, Z. Elektrochem. 64(1966)1114
- 7 E.Blasius, Chromatographische Methoden in der analyti-
schen und präparativen anorganischen Chemie,
Enke-Verlag (Stuttgart 1958)
- 8 R.Kunin, Ion Exchange Resins, Sec. Ed. John Wiley Sons
(New York 1958)
- 9 G.H.Osborn, Synthetic Ion Exchangers, Chapman Hall
(London 1955)
- 10 G.Schmid, Z. Elektrochem. 56(1952)181
- 11 G.Schmid, H.Schwarz, Z. Elektrochem. 56(1952)35
- 12 G.Schmid, Z. Elektrochem. 54(1950)424
- 13 D.E.Jordan, Dissertation, Idaho State College 1948
- 14 W.C.Baumann, J.Eichhorn, J.Amer.Chem.Soc. 69(1947)2830
- 15 T.Teorell, Proceedings of the Society for Experimental
Biology and Medicine, 33(1935/36)282
- 16 B.N.Laskorin, N.M.Smirnova, M.N.Cantman, Ionenaustau-
scher-Membranen und ihre Anwendung, Akademie-
Verlag (Berlin 1966)
- 17 K.Issleib, Anomalien bei Ionenaustausch-Vorgängen, Aka-
demie-Verlag (Berlin 1961)
- 18 R.Grießbach, Austauschadsorption in Theorie und Praxis,
Akademie-Verlag (Berlin 1957)
- 19 N.G.Polyansky, Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)
39(1970)244/258
- 20 S.I.Thomson, G.Webb, Heterogeneous Catalysis, Verlag
Oliver Boyd, (Edinburgh/London 1970)

- 21 H.Kurapkat, Die katalytische Reduktion von Sauerstoff in
wäßriger Lösung, (VGB Speisewassertagung 1967)
- 22 "Bayer", Kationenaustauscher für die heterogene Katalyse
Informationsschrift Nr. OC/I 20333(1975)
- 23 F.Helfferich, Ionenaustauscher Band I, Verlag Chemie
(Weinheim 1959)
- 24 E.Lange, H.Göhr, Thermodynamische Elektrochemie, Hüthig
Verlag (Heidelberg 1962)
- 25 K.J.Vetter, Z. Elektrochemie 59(1955)596
- 26 H.Göhr, Vorlesung Elektrochemie, Erlangen-Nürnberg 1981
- 27 H.Gerischer, Z. Elektrochem. 58(1954)9
- 28 W.Vielstich, W.Schmickler, Elektrochemie II, Steinkopff-
Verlag (Darmstadt 1976)
- 29 D.W.Wabner, Habilitationsschrift, Techn. Univ. München
1976
- 30 Autorenkollektiv, Analytikum, VEB Deutscher Verlag für
Grundstoffindustrie (Leipzig 1971)
- 31 J.J.Lingane, Electroanalytical Chemistry, Interscience
Publishers (New York 1958)
- 32 P.Delahay, G.Charlot, H.A.Laitinen, Anal. Chem. 32/6
(1960)103A
- 33 H.Göhr, W.Meißner, Z. Physik. Chem. N. F. 93(1974)217
- 34 H.Göhr, F.Richter, Ber. Bunsenges. Physik. Chem.
79(1975)1159
- 35 F.Richter, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1980
- 36 R.Gassen, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1982
- 37 K.P.Imlau, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1982
- 38 W.Meißner, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1974
- 39 G.Bank-Elektronik, Beschreibung und Betriebsanleitung
elektronischer Potentiostaten nach Wenking
Göttingen 1968
- 40 R.Haase, Z. Phys. Chem. Neue Folge 13(1957)21
- 41 R.Haase, Z. Phys. Chem. Neue Folge 11(1957)379
- 42 R.Haase, Z. Phys. Chem. Neue Folge 14(1958)292
- 43 B.Ilschner, Z. Elektrochem. 62(1958)9
- 44 R.Haase, P.F.Sauermann, Z. Phys. Chem. NF 27(1961)42
- 45 R.Haase, R.J. de Greiff, Z. Phys. Chem. NF 44(1965)301

- 46 R.Haase, Z. Phys. Chem. NF 51(1966)315
- 47 F.Becker, A.Maelicke, Z. Phys. Chem. NF 55(1967)280
- 48 H.Schönert, Z. Phys. Chem. NF 57(1968)164
- 49 B.H.Hardtke, Z. Phys. Chem. NF 71(1970)169
- 50 G.Dickel, Z. Phys. Chem. NF 80(1972)173
- 51 K.V.Kordes, Ber. Bunsenges. 77(1973)10
- 52 M.A.Dasoian, V.S.Bagotzki, V.N.Flerov, Surse de curent chimice, Ed. Techn. (Bukarest 1964)
- 53 F.v.Sturm, Elektrochemische Stromerzeugung, Verlag Chemie (Weinheim 1969)
- 54 L.Oniciu, Conversia electrochimica a energiei, Ed. stiintifica si enciclopedica (Bukarest 1977)
- 55 V.Nițu, L.Pantelimon, C.Ionescu, Energetica generala, si conversia energiei Edit. Did. si Ped. (Bukarest 1980)
- 56 R.Haase, Elektrochemie I, Steinkopff-Verlag (Darmstadt 1972)
- 57 R.Haase, Elektrochemie II, Steinkopff-Verlag (Darmstadt 1976)
- 58 Grimsehl, Lehrbuch der Physik, Band II, B.G.Teuber Verlagsgesellschaft (Leipzig 1954)
- 59 E.G.Jäger, K.Schöne, G.Werner, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, Verl. Chemie (Weinheim 1977)
- 60 L.Oniciu, Chimie Fizica, - Electrochimie, Ed. Did. si Ped. (Bucuresti 1977)
- 61 T.D.Nenitescu, Chimie Generala, Ed. Did. si Ped. (Bukarest 1979)
- 62 Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage Teil B₁ Verlag Chemie (Weinheim 1972)
- 63 G.Jander, E.Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 10. Auflage, S.Hirzel-Verlag (Stuttgart 1976)
- 64 A.Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch, Akademische Verlagsgesellschaft Geest Portig 1960
- 65 M.S.Hardings, US Patent (15.04.59) Nr.2831045
- 66 W.T.Grubb, J.Elektrochem. Soc. 106(1959)275

- W.T.Grubb, US Patent (18.11.1958) Nr.2861116
- W.J.Pauli, US Patent (9.09.1958) Nr.2851510
- G.Manecke, Patent BRD (29.03.1956) Nr.941982
- F.Justi, M.Pilkuhn, W.Scheibe, A.Winsel, Hochbelastbare
Wasserstoff-Diffusions-Elektroden bei Umge-
bungstemperatur und Niederdruck, Verlag der
Akademie der Wissenschaften und Literatur Mainz
F.Steiner-Verlag (Wiesbaden 1959)
- W.Vielstich, Brennstoffelemente, Verlag Chemie (Weinheim
1965)
- W.Vielstich, Elektrochemische Energietechnik, der Bundes-
minister für Forschung und Technologie (Dort-
mund 1981)
- G.I.Young, Brennstoffelemente, Berichte von einem Sympo-
sium der "Gas and Fuel Division" der American
Chemical Society, Krauskopff-Verlag (Wiesbaden
1962)
- H.v.Döhren, J.Euler, Der heutige Stand der Brennstoffele-
mente, Akad. Verlagsgesellschaft (Frankfurt
1965)
- H.v.Döhren, K.J.Euler, Brennstoffelemente, VARTA-Aktien-
gesellschaft (Frankfurt 1971)
- E.Justi, A.Winsel, Kalte Verbrennung, Franz Steiner-Ver-
lag GmbH (Wiesbaden 1962)
- H.Göhr, E.Lange, Z. Phys. Chem. NF 17(1980)100
- H.Dietz, H.Göhr, Z. Phys. Chem. 223(1963)113
- H.Göhr, A.Breitenstein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
71(1963)921
- H.Göhr, Extended Abstracts, 23 th Meeting ISE (Stockholm
1972) S.133
- H.Göhr, W.Meißner, Z. Phys. Chem. NF 93(1974)217
- H.Göhr, Vortragstagung "Elektrochemie und Elektronik" der
Fachgruppe, Angewandte Elektrochemie, der GDCh,
- München 1980 - DECHEMA-Monographien 90(1981)1
- H.Göhr, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85(1981)274
- H.Göhr, F.Richter, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79(1975)

- 85 H.Göhr, E.Lange, Z. Elektrochem. 59(1955)147
- 86 H.Göhr, E.Lange, Naturwissenschaften 48(1956)12
- 87 W.Meißner, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1974
- 88 R.Kaus, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1978
- 89 H.Göhr, W.Beyer, Extended Abstracts, 6th International Congress on Metallic Corrosion, Sidney 1975
5.1 - 6
- 90 R.Gassen, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1982
- 91 K.P.Imlau, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1982
- 92 K.P.Imlau, Diplomarbeit, Erlangen-Nürnberg 1977
- 93 H.Fromherz, Physikalisch-Chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik, Verl. Chemie (Weinheim 1960) S.215
- 94 G.Kortüm, W.Vogel, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie (Weinheim 1966)
- 95 G.Charlot, Modern Electroanalytical Methods, Elsevier Publishers Company (Amsterdam, London, New York, Princeton 1958)
- 96 A.Hickling, Trans. Faraday Soc., 38(1942)27
- 97 F.G.Will, C.A.Knorr, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 64(1960)258 u. 270
- 98 H.Göhr, A.Breitenstein, Electrochim. Acta 13(1968)1377
- 99 R.N.Adams, Electrochemistry at Solid Electrodes, Marcel Dekker (New York 1969)
- 100 R.S.Nicholson, Anal. Chem. 37(1965)1351
- 101 H.Göhr, F.Richter, Z. Phys. Chem. NF 115(1979)69
- 102 F.Richter, Dissertation, Erlangen-Nürnberg, 1980
- 103 M.L.Mc Glashan, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units (IUPAC 1970)
- 104 D.W.Wabner, Dissertation, München 1971
- 105 E.A.Moelwyn-Hughes, W.Jaenicke, H.Göhr, Physikalische Chemie, Thieme-Verlag (Stuttgart 1970)
- 106 H.Göhr, Vorlesung Elektrochemie, Erlangen 1981
- 107 R.C.Wheast, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (Florida 1980)

- 108 G.Charlot, D.Bezier, J.Courtot, Selected Constants Oxydo-
Reduction Potentials, Pergamon Press (London,
Paris, New York, Los Angeles 1958)
- 109 A.J. de Bethune, N.A.Swendman,Loud, Standard Aqueous Elec-
trode Potentials and Temperature Coefficients
at 25°C, Hampel-Verlag (Skokie, Illinois 60077)
- 110 C.H.Hamann, W.Vielstich, Elektrochemie II, Verlag Chemie
(Weinheim 1981)
- 111 H.F.Ebel, C.Bliefert, Das naturwissenschaftliche Manu-
skript, Verlag Chemie (Weinheim, Deerfeld,Beach
Florida, Basel 1982)
- 112 G.P.Klein, K.J.Vetter, J.W.Schulze, Z.Phys.Chem. NF
99(1976)1-20
- 113 F.v.Sturm, G.Richter, Electrochimica Acta, 10(1965)1169,
1183
- 114 F.v.Sturm, H.Kohlmüller, Die Naturwissenschaften 2(1965)31
- 115 A.Küssner, Revue "EPE" Vol. 1 Nr.3/1965
- 116 R.Piontelli, L.P.Bicelli, A.la Veccia, Rev. Cobalt, Ver-
lag "Centre d'information du Cobalt" Bruxelles 1963
- 117 K.J.Vetter, Angew. Chemie, 73(1961)277
- 118 C.A.Knorr, Research of Hydrogen Evolution, Technical (fi-
nal) Report, Technische Hochschule München
1959
- 119 K.Nagel, F.Wendler, Z.Elektrochemie, 63(1959)213
- 120 H.Fischer, G.Thoresen, Z.Elektrochemie, 62(1958)235
- 121 H.Gerischer, Bull. Soc. Chim. Belg. 67(1958)506
- 122 S.Schuldiner, Electrochemical Mechanismus of Noble-Metal/
/Hydrogen-Systems, Part I, Platinum, NRL Re-
port Nr. 5091 (Washington 1958)
- 123 M.J.Coupez, Analytica Chimica Acta, 16(1957)582
- 124 H.Fischer, M.Knaack, O.Volk, Z.Elektrochemie, 61(1957)123
- 125 A.N.Frumkin, Zur Theorie der Wasserstoff-Überspannung,
Vortrag gehalten in Berlin am 18.02.1957
- 126 W.Späth, Diplomarbeit, T.H.München 1957
- 127 K.J.Vetter, D.Otto, Z.Elektrochemie, 60(1956)1072
- 128 M.Breiter, H.Feigl, C.A.Knorr, Z.Elektrochemie 60(1956)1089

- 129 K.Nagel, F.Wendler, Z.Elektrochemie, 60(1956)1064
130 H.Gerischer, Z.Phys.Chem.NF, 8(1956)10
131 J.Vetter, Z.Elektrochemie, 59(1955)435
132 M.Breiter, C.A.Knorr, R.Meggle, Z.Elektrochemie, 59(1955)15
133 C.A.Knorr, Z.Elektrochemie, 59(1955)647
134 H.Gerischer, W.Mehl, Z.Elektrochemie, 59(1955)1049
135 M.Breiter, C.A.Knorr, W.Völkl, Z.Elektrochemie 59(1955)681
136 J.O'M.Bockris, J. of Electrochemical Society, 99(1952)366c
137 J.O'M.Bockris, J. of Electrochemical Society, 98(1951)153c
138 J.O'M.Bockris, Z.Elektrochemie, 55(1951)105
139 J.A.V.Butler, Transactions of the Faraday Society 28(1932)
)379
140 J.O'M.Bockris, E.Conway, Modern Aspects of Electrochemistry
Vol. 12, Plenum Press, (New York 1977)

Tabellarischer Lebenslauf

Name: Hager
 Vorname: Gerhard Hans Christian
 Geburtsdatum: 12.06.39 in Agnetheln (Rumänien)

Schulische und wissenschaftliche Ausbildung: 1946-1953 Volksschule in Agnetheln
 1953-1956 Gymnasium in Agnetheln
 1956-1961 Chemie-Hochschule in Cluj-Napoca (Fachrichtung Organische Chemie)
 Juni 1961 Diplom-Hauptprüfung; Thema: Periodische Niederschlagsbildung in gelförmigen Systemen
 1973-1980 Externer Doktorand an der Chemie-Hochschule in Cluj-Napoca; Thema: Zur Niederschlagsbildung in stark saueren Kunstharz-Kationenaustauschern (Infolge der Antragstellung auf Ausreise in die BRD konnte diese Arbeit nicht mehr finalisiert werden)
 1980-1983 Promotionsstudium an der Universität Erlangen-Nürnberg; Thema: Zur Elektrochemie der Packungen von Kunstharz-Kationenaustauschern mit gasgefüllten Makroporen

Berufliche Tätigkeit: In Rumänien
 1961-1980 Chemie-Dozent und Studien-Direktor an Ausbildungszentren der Chemischen Industrie
 In der BRD
 1.11.82-31.12.83 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Erlangen-Nürnberg (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie-Erlangen)
 29.08.83-29.11.83 Wissenschaftliche Hilfskraft bei KWU - Erlangen

Familienstand: 1961-1981 verheiratet
 Ehefrau: Hager Maria Anna geb. Krauss
 Kinder: Adelheid, Richard, Gerhard
 ab 1981 geschieden

Sonstiges: Februar 1980 - April 1980 Arbeitslos in Rumänien
 05.04.80 Tag der Aussiedlung in die BRD
 April 1980 bis Oktober 1980 Arbeitslos.
 10.06.80 Tag der Anerkennung als Dipl. Chem. in der BRD
 1.11.80 Beginn der Promotion
 ab 30.09.82 arbeitslos (Finalisierung der Doktorarbeit mit Nebenverdienst als wissenschaftliche Hilfskraft)
 Staatsbürgerschaft - Deutsch ab 24.07.80

